

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-208913

(43)Date of publication of application : 03.08.2001

(51)Int.Cl.

G02B 5/30  
G02F 1/13363

(21)Application number : 2000-018764

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 27.01.2000

(72)Inventor : SATA HIROAKI

## (54) PHASE DIFFERENCE PLATE AND CIRCULARLY POLARIZING PLATE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To achieve  $\lambda/4$  or  $\lambda/2$  phase difference in a wide wavelength region and at a wide viewing angle by using one sheet of a polymer film.

SOLUTION: The phase difference plate comprises one sheet of a polymer film containing an absorbent for IR rays.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-208913

(P 2 0 0 1 - 2 0 8 9 1 3 A)

(43) 公開日 平成13年8月3日(2001.8.3)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G02B 5/30		G02B 5/30	2H049
G02F 1/13363		G02F 1/13363	2H091

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全36頁)

(21) 出願番号 特願2000-18764(P 2000-18764)

(22) 出願日 平成12年1月27日(2000.1.27)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 佐多 博暁

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

F ターム(参考) 2H049 BA02 BA03 BA06 BA07 BB03

BB11 BB13 BB49 BC03

2H091 FA01X FA01Z FA08X FA08Z

FA11X FA11Z FB02 FC23

KA02 LA19

(54) 【発明の名称】 位相差板および円偏光板

(57) 【要約】

【課題】 一枚のポリマーフイルムを用いて、広い波長領域かつ広い視野角で、 $\lambda/4$  または  $\lambda/2$  を達成する。

【解決手段】 赤外線吸収剤を含む一枚のポリマーフイルムで位相差板を構成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 波長450nmで測定したレターデーション値が100乃至125nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値が135乃至160nmである位相差板であって、赤外線吸収剤を含む一枚のポリマーフィルムからなることを特徴とする位相差板。

【請求項2】 波長450nmで測定したレターデーション値が108乃至117nmであり、波長550nmで測定したレターデーション値が133乃至142nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値が143乃至152nmである請求項1に記載の位相差板。

【請求項3】 ポリマーフィルムが、セルロースエステルフィルムである請求項1に記載の位相差板。

【請求項4】 ポリマーフィルムが、延伸したセルロースエステルフィルムである請求項3に記載の位相差板。

【請求項5】 赤外線吸収剤が、750乃至1100nmの波長領域に最大吸収を有する請求項1に記載の位相差板。

【請求項6】 ポリマーフィルムが、さらに紫外線吸収剤を含む請求項1に記載の位相差板。

【請求項7】 紫外線吸収剤が、250乃至400nmの波長領域に最大吸収を有する請求項6に記載の位相差板。

【請求項8】 波長450nmで測定したレターデーション値が100乃至125nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値が135乃至160nmである位相差板と直線偏光膜とが、位相差板の面内の遅相軸と直線偏光膜の偏光軸との角度が実質的に45°になるように積層されている円偏光板であって、位相差板が、赤外線吸収剤を含む一枚のポリマーフィルムからなることを特徴とする円偏光板。

【請求項9】 波長450nmで測定したレターデーション値が200乃至250nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値が270乃至320nmである位相差板であって、赤外線吸収剤を含む一枚のポリマーフィルムからなることを特徴とする位相差板。

【請求項10】 波長450nmで測定したレターデーション値が216乃至234nmであり、波長550nmで測定したレターデーション値が266乃至284nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値が286乃至304nmである請求項9に記載の位相差板。

【請求項11】 ポリマーフィルムが、セルロースエステルフィルムである請求項9に記載の位相差板。

【請求項12】 ポリマーフィルムが、延伸したセルロースエステルフィルムである請求項11に記載の位相差板。

【請求項13】 赤外線吸収剤が、750乃至1100nmの波長領域に最大吸収を有する請求項9に記載の位相差板。

【請求項14】 ポリマーフィルムが、さらに紫外線吸収剤を含む請求項9に記載の位相差板。

【請求項15】 紫外線吸収剤が、250乃至400nmの波長領域に最大吸収を有する請求項14に記載の位相差板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、位相差板およびそれを用いた円偏光板に関する。特に本発明は、液晶表示装置において使用される $\lambda/4$ 板または $\lambda/2$ 板、光ディスクの書き込み用のピックアップに使用される $\lambda/4$ 板、あるいは反射防止膜として利用される $\lambda/4$ 板として有効な位相差板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】  $\lambda/4$ 板および $\lambda/2$ 板は、反射防止膜や液晶表示装置に関連する多くの用途を有しており、既に実際に使用されている。しかし、 $\lambda/4$ 板あるいは $\lambda/2$ 板と称していても、ある特定波長で $\lambda/4$ や $\lambda/2$ を達成しているものが大部分であった。特開平5-27118号および同5-27119号の各公報には、レターデーションが大きい複屈折性フィルムと、レターデーションが小さい複屈折率フィルムとを、それらの光軸が直交するように積層させた位相差板が開示されている。二枚のフィルムのレターデーションの差が可視光域の全体にわたり $\lambda/4$ または $\lambda/2$ であれば、位相差板は理論的には、可視光域の全体にわたり $\lambda/4$ 板または $\lambda/2$ 板として機能する。

【0003】 特開平10-68816号公報に、特定波長において $\lambda/4$ となっているポリマーフィルムと、それと同一材料からなり同じ波長において $\lambda/2$ となっているポリマーフィルムとを積層させて、広い波長領域で $\lambda/4$ が得られる位相差板が開示されている。特開平10-90521号公報にも、二枚のポリマーフィルムを積層することにより広い波長領域で $\lambda/4$ を達成できる位相差板が開示されている。以上のポリマーフィルムとしては、ポリカーボネートのような合成ポリマーの延伸フィルムが使用されていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 二枚のポリマーフィルムを積層することにより、広い波長領域で $\lambda/4$ または $\lambda/2$ を達成することができる。しかし、そのためには、二枚のポリマーフィルムの角度を厳密に調整しながら積層する必要がある。一枚のポリマーフィルムからなる $\lambda/4$ 板または $\lambda/2$ 板も提案されている。しかし、広い波長領域で $\lambda/4$ または $\lambda/2$ が達成されている一枚のフィルムは、ほとんど存在していない。本発明の目的は、一枚のポリマーフィルムを用いて、広い波長領域

かつ広い視野角で、 $\lambda/4$ または $\lambda/2$ を達成することである。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記

(1)～(7)の位相差板( $\lambda/4$ 板)、下記(8)の円偏光板および下記(9)～(15)の位相差板( $\lambda/2$ 板)により達成された。

(1) 波長450nmで測定したレターデーション値が100乃至125nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値が135乃至160nmである位相差板であって、赤外線吸収剤を含む一枚のポリマーフィルムからなることを特徴とする位相差板。

(2) 波長450nmで測定したレターデーション値が108乃至117nmであり、波長550nmで測定したレターデーション値が133乃至142nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値が143乃至152nmである(1)に記載の位相差板。

(3) ポリマーフィルムが、セルロースエステルフィルムである(1)に記載の位相差板。

(4) ポリマーフィルムが、延伸したセルロースエステルフィルムである(3)に記載の位相差板。

(5) 赤外線吸収剤が、750乃至1100nmの波長領域に最大吸収を有する(1)に記載の位相差板。

(6) ポリマーフィルムが、さらに紫外線吸収剤を含む(1)に記載の位相差板。

(7) 紫外線吸収剤が、250乃至400nmの波長領域に最大吸収を有する(6)に記載の位相差板。

(8) 波長450nmで測定したレターデーション値が100乃至125nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値が135乃至160nmである位相差板と直線偏光膜とが、位相差板の面内の遅相軸と直線偏光膜の偏光軸との角度が実質的に45°になるように積層されている円偏光板であって、位相差板が、赤外線吸収剤を含む一枚のポリマーフィルムからなることを特徴とする円偏光板。

【0006】(9) 波長450nmで測定したレターデーション値が200乃至250nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値が270乃至320nmである位相差板であって、赤外線吸収剤を含む一枚のポリマーフィルムからなることを特徴とする位相差板。

(10) 波長450nmで測定したレターデーション値が216乃至234nmであり、波長550nmで測定したレターデーション値が266乃至284nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値が286乃至304nmである(9)に記載の位相差板。

(11) ポリマーフィルムが、セルロースエステルフィルムである(9)に記載の位相差板。

(12) ポリマーフィルムが、延伸したセルロースエ

テルフィルムである(11)に記載の位相差板。

(13) 赤外線吸収剤が、750乃至1100nmの波長領域に最大吸収を有する(9)に記載の位相差板。

(14) ポリマーフィルムが、さらに紫外線吸収剤を含む(9)に記載の位相差板。

(15) 紫外線吸収剤が、250乃至400nmの波長領域に最大吸収を有する(14)に記載の位相差板。

#### 【0007】

【発明の効果】本発明者は研究の結果、ポリマーフィルムの素材と製造方法を調節、特に赤外線吸収染料を使用することにより、広い波長領域で $\lambda/4$ または $\lambda/2$ を達成する位相差板を製造することに成功した。一枚のポリマーフィルムを用いて広い波長領域で $\lambda/4$ または $\lambda/2$ を達成できる位相差板が得られたことで、従来の二枚のポリマーフィルムの角度を厳密に調整しながら積層する工程が不要になった。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】〔位相差板〕位相差板を $\lambda/4$ 板として使用する場合は、波長450nmで測定したレターデーション値が100乃至125nmとなり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値が135乃至160nmとなるようにする。波長450nmで測定したレターデーション値が108乃至117nmであり、波長550nmで測定したレターデーション値が133乃至142nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値が143乃至152nmであることが好ましい。位相差板を $\lambda/2$ 板として使用する場合は、波長450nmで測定したレターデーション値が200乃至250nmとなり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値が270乃至320nmとなるようにする。波長450nmで測定したレターデーション値が216乃至234nmであり、波長550nmで測定したレターデーション値が266乃至284nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値が286乃至304nmであることが好ましい。

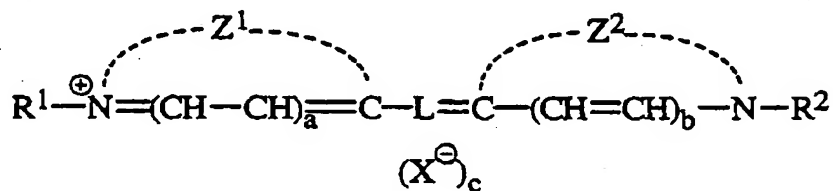
【0009】レターデーション値(Re)は、下記式に従って算出する。レターデーション値(Re) =  $(n_x - n_y) \times d$  式中、 $n_x$ は位相差板の面内の遅相軸方向の屈折率(面内の最大屈折率)であり； $n_y$ は位相差板の面内の遅相軸方向に垂直な方向の屈折率であり；そしてdは位相差板の厚さ(nm)である。位相差板を構成する一枚のポリマーフィルムの厚さは、40乃至200 $\mu$ mであることが好ましく、70乃至120 $\mu$ mであることがさらに好ましい。以上のような光学的性質を有する位相差板は、以下に述べる材料と方法により製造することができる。

【0010】〔ポリマー〕フィルムを構成するポリマーとしては、セルロースエステルが好ましく、セルロースの低級脂肪酸エステルがさらに好ましい。低級脂肪酸とは、炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味する。炭素原子

数は、2 (セルロースアセテート)、3 (セルロースプロピオネート) または4 (セルロースブチレート) であることが好ましい。セルロースアセテートが特に好ましい。セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートのような混合脂肪酸エステルを用いてもよい。セルロースアセテートの平均酢化度 (アセチル化度) は、45.0乃至62.5%であることが好ましく、55.0乃至61.0%であることがさらに好ましい。

【0011】 [赤外線吸収剤] 本発明では、各波長におけるレターデーション値を調整するため、赤外線吸収剤をポリマーフィルムに添加する。赤外線吸収剤は、ポリマー100重量部に対して、0.01乃至5重量部の範囲で使用するが好ましく、0.02乃至2重量部の範囲で使用するがより好ましく、0.05乃至1重量部の範囲で使用するがさらに好ましく、0.1乃至0.5重量部の範囲で使用するが最も好ましい。二種類以上の赤外線吸収剤を併用してもよい。赤外線吸収剤は、750乃至1100nmの波長領域に最大吸収を有することが好ましく、800乃至1000nmの波長領域に最大吸収を有することがさらに好ましい。赤外線吸収剤は、可視領域に実質的に吸収を有していないことが好ましい。赤外線吸収剤としては、赤外線吸収染料または赤外線吸収顔料を用いることが好ましく、赤外線吸収染料を用いることが特に好ましい。赤外線吸収染料には、有機化合物と無機化合物が含まれる。有機化合物である赤外線吸収染料を用いることが好ましい。有機赤外線吸収染料には、シアニン化合物、金属キレート化合物、アミニウム化合物、ジイモニウム化合物、キノン化合物、スクアリリウム化合物およびメチン化合物が含まれる。赤外線吸収染料については、色材、61[4]215-226 (1988)、および化学工業、43-53 (1986、5月) に記載がある。

(I)



【0015】 式中、 $Z^1$  および  $Z^2$  は、それぞれ縮環してもよい5員または6員の含窒素複素環を形成する非金属原子群であり； $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基であり； $L$  は5、7、9または11個のメチン基が二重結合が共役するように結合している連結基であり； $a$ 、 $b$  および  $c$  は、それぞれ0または1であり；そして、 $X$  はアニオンである。式 (I) において、 $Z^1$  および  $Z^2$  は、それぞれ縮環してもよい5員または6員の含窒素複素環を形成する非金属原子群である。含窒素複素環およびその縮環の例

【0012】 赤外線吸収機能あるいは吸収スペクトルの観点で染料の種類を検討すると、ハロゲン化銀写真感光材料の技術分野で開発された赤外線吸収染料が優れている。ハロゲン化銀写真感光材料の技術分野で開発された赤外線吸収染料には、ジヒドロペリミジンスクアリリウム染料 (米国特許5380635号明細書および特願平8-189817号明細書記載)、シアニン染料 (特開昭62-123454号、同3-138640号、同3-211542号、同3-226736号、同5-313305号、同6-43583号の各公報、特願平7-269097号明細書および欧州特許0430244号明細書記載)、ピリリウム染料 (特開平3-138640号、同3-211542号の各公報記載)、ジイモニウム染料 (特開平3-138640号、同3-211542号の各公報記載)、ピラゾロピリドン染料 (特開平2-282244号記載)、インドアニリン染料 (特開平5-323500号、同5-323501号の各公報記載)、ポリメチン染料 (特開平3-26765号、同4-190343号の各公報および欧州特許377961号明細書記載)、オキシノール染料 (特開平3-9346号明細書記載)、アントラキノン染料 (特開平4-13654号明細書記載)、ナフタロシアニン色素 (米国特許5009989号明細書記載) およびナフトラクタム染料 (欧州特許568267号明細書記載) が含まれる。

【0013】 特に好ましい赤外線吸収染料は、式 (I) で表されるシアニン染料、式 (III) で表されるジヒドロペリミジンスクアリリウム染料、式 (IV) で表されるナフトオキサジニンスクアリリウム染料、式 (V) で表されるジイモニウム染料および式 (VI) で表されるポリメチン染料である。

【0014】

【化1】

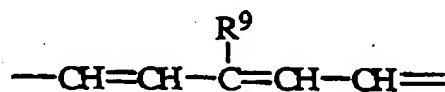
には、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ナフトオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、インドレニン環、ベンゾインドレニン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ナフトイミダゾール環、キノリン環、ピリジン環、ピロピリジン環、フロピロール環、インドリジン環、イミダゾキノキサリン環およびキノキサリン環が含まれる。含窒素複素環は、6員環よりも5員環の方が好ましい。5員の含窒素複素環にベンゼン環またはナフタレン環が縮合しているものがさらに好ましい。

インドレニン環およびベンゾインドレニン環が最も好ましい。

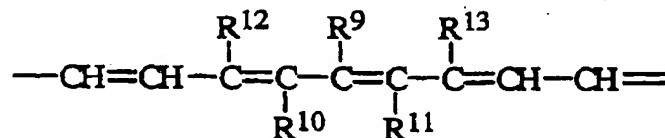
【0016】含窒素複素環およびそれに縮合している環は、置換基を有してもよい。置換基の例には、炭素原子数が10以下、好ましくは6以下のアルキル基（例、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル）、炭素原子数が10以下、好ましくは6以下のアルコキシ基（例、メトキシ、エトキシ）、炭素原子数が20以下、好ましくは12以下のアリールオキシ基（例、フェノキシ、p-クロロフェノキシ）、ハロゲン原子（Cl、Br、F）、炭素原子数が10以下、好ましくは6以下のアルコシカルボニル基（例、エトキシカルボニル）、シアノ、ニトロおよびカルボキシルが含まれる。カルボキシルはカチオンと塩を形成してもよい。また、カルボキシルが、 $N^+$ と分子内塩を形成してもよい。好ましい置換基は、塩素原子（Cl）、メトキシ、メチルおよびカルボキシルである。なお、含窒素複素環がカルボキシルにより置換されると、固体微粒子状に分散する場合、最大吸収波長の長波長側への移行が顕著である。一方、カルボキシルのない化合物は、最大吸収波長の長波長側への移行を促進するため、固体微粒子の調製における分散時間を長くすることが好ましい。また、カルボキシルのない化合物としては、後述する式（Ic）で表わされる化合物が特に好ましい。

【0017】式（I）において、 $R^1$  および  $R^1$  は、それぞれアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基である。アルキル基が好ましく、無置換のアルキル基がさらに好ましい。アルキル基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましく、1乃至6であることがさらに好ましい。アルキル基の例には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチルおよびヘキシルが含まれる。アルキル基は置換基を有してもよい。置換基の

(L5)



(L9)



【0020】式中、 $R^1$  は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アリール基、 $-NR^{1'}R^{1'}$ （ $R^{1'}$ はアルキル基またはアリール基であり、 $R^{1'}$ は水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基またはアシル基であるか、 $R^{1'}$ と $R^{1'}$ とが結合して5員または6員の含窒素複素環を形成する）、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基またはア

例には、ハロゲン原子（Cl、Br、F）、炭素原子数が10以下、好ましくは6以下のアルコシカルボニル基（例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル）およびヒドロキシルが含まれる。アルケニル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましく、2乃至6であることがさらに好ましい。アルケニル基の例には、2-ペンテニル、ビニル、アリル、2-ブテニルおよび1-プロペニルが含まれる。アルケニル基は置換基を有してもよい。置換基の例には、ハロゲン原子（Cl、Br、F）、炭素原子数が10以下、好ましくは6以下のアルコシカルボニル基（例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル）およびヒドロキシルが含まれる。アラルキル基の炭素原子数は、7乃至12であることが好ましい。アラルキル基の例には、ベンジルおよびフェネチルが含まれる。アラルキル基は置換基を有してもよい。置換基の例には、ハロゲン原子（Cl、Br、F）、炭素原子数が10以下、好ましくは6以下のアルキル基

（例、メチル）および炭素原子数が10以下、好ましくは6以下のアルコキシ基（例、メトキシ）が含まれる。

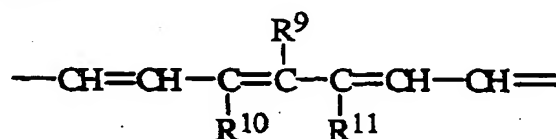
【0018】式（I）において、Lは5、7、9または11個のメチン基が二重結合が共役するように結合している連結基である。メチン基の数は、5個（ペンタメチン化合物）、7個（ヘプタメチン化合物）または9個

（ノナメチン化合物）であることが好ましく、7個または9個であることがさらに好ましく、7個であることが最も好ましい。メチン基は置換基を有してもよい。ただし、置換基を有するメチン基は、中央の（メソ位の）メチン基であることが好ましい。メチン基の置換基については、下記式L5（ペンタメチン）、L7（ヘプタメチン）およびL9（ノナメチン）を引用して説明する。

【0019】

【化2】

(L7)

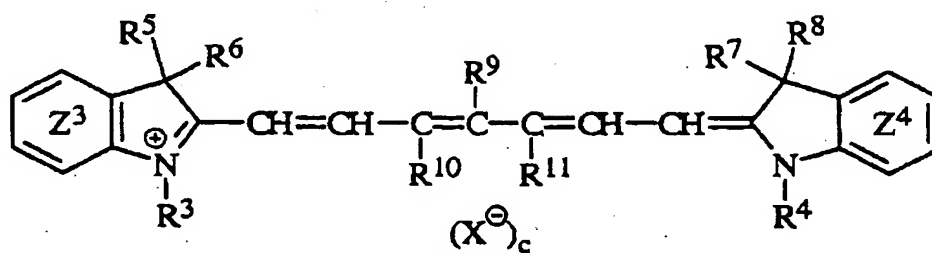


リールオキシ基であり； $R^{1'}$ および $R^{1'}$ は、水素原子であるか、互いに結合して5員または6員環を形成する；そして $R^{1'}$ および $R^{1'}$ は、それぞれ水素原子またはアルキル基である。 $R^1$  は、 $-NR^{1'}R^{1'}$ であることが好ましい。 $R^{1'}$ と $R^{1'}$ の少なくとも一方がフェニルであることが特に好ましい。 $R^{1'}$ と $R^{1'}$ とが互いに結合して5員または6員環を形成することが好ましい。 $R^1$  が水素

原子である場合は、環を形成することが特に好ましい。 $R^{10}$ と $R^{11}$ とが形成する環の例としては、シクロペンテン環およびシクロヘキセン環を挙げることができる。 $R^{10}$ と $R^{11}$ とが形成する環は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。

【0021】上記アルキル基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましく、1乃至6であることがさらに好ましい。アルキル基の例には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチルおよびヘキシルが含まれる。アルキル基は置換基を有してもよい。置換基の例には、ハロゲン原子(Cl、Br、F)、炭素原子数が10以下、好ましくは6以下のアルコキシカルボニル基(例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)およびヒドロキシルが含まれる。上記ハロゲン原子の例には、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が含まれる。上記アリール基の炭素原子数は、6乃至12であることが好ましい。アリール基の例には、フェニルおよびナフチルが含まれる。アリール基は置換基を有してもよい。置換基の例には、炭素原子数が10以下、好ましくは6以下のアルキル基(例、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル)、炭素原子数が10以下、好ましくは6以下のアルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ)、炭素原子数が20以下、好ましくは12以下のアリールオキシ基(例、フェノキシ、p-クロロフェノキシ)、ハロゲン原子(Cl、Br、F)、炭素原子数が10以下、好ましくは6以下のアルコキシカルボニル基(例、エトキシカルボニル)、

(Ib)



【0025】式中、 $Z^1$ および $Z^4$ のベンゼン環には、さらに別のベンゼン環が縮合してもよい； $R^3$ および $R^4$ は、それぞれアルキル基、アラルキル基またはアルケニル基であり； $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ は、それぞれアルキル基であるか、あるいは $R^5$ と $R^6$ または $R^7$ と $R^8$ とが互いに結合して環を形成する； $R^9$ は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アリール基、 $-NR^{14}R^{15}$ ( $R^{14}$ はアルキル基またはアリール基であり、 $R^{15}$ は水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基またはアシル基であるか、 $R^{14}$ と $R^{15}$ とが結合して5員または6員の含窒素複素環を形成する)、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基またはアリールオキシ基であり； $R^{10}$ および

シアノ、ニトロおよびカルボキシルが含まれる。

【0022】上記アルキルスルホニル基の炭素原子数は1乃至10であることが好ましい。アルキルスルホニル基の例には、メシルおよびエタンスルホニルが含まれる。上記アリールスルホニル基の炭素原子数は6乃至10であることが好ましい。アリールスルホニル基の例には、トシルおよびベンゼンスルホニルが含まれる。上記アシル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アシル基の例には、アセチル、プロピオニルおよびベンゾイルが含まれる。 $R^{14}$ と $R^{15}$ とが結合して形成する含窒素複素環の例には、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環が含まれる。含窒素複素環は、置換基を有してもよい。置換基の例には、アルキル基(例、メチル)、アリール基(例、フェニル)およびアルコキシカルボニル基(例、エトキシカルボニル)が含まれる。

【0023】式(I)において、a、bおよびcは、それぞれ0または1である。aおよびbは、0である方が好ましい。cは一般に1である。ただし、カルボキシルのようなアニオン性置換基が $N^+$ と分子内塩を形成する場合は、cは0になる。式(I)において、Xはアニオンである。アニオンの例としては、ハライドイオン( $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ )、p-トルエンスルホン酸イオン、エチル硫酸イオン、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ および $ClO_4^-$ を挙げることができる。さらに好ましいヘプタメチンシアニン染料を下記式(Ib)で表す。

【0024】

【化3】

び $R^{11}$ は、水素原子であるか、互いに結合して5員または6員環を形成する；Xはアニオンであり；そして、cは0または1である。

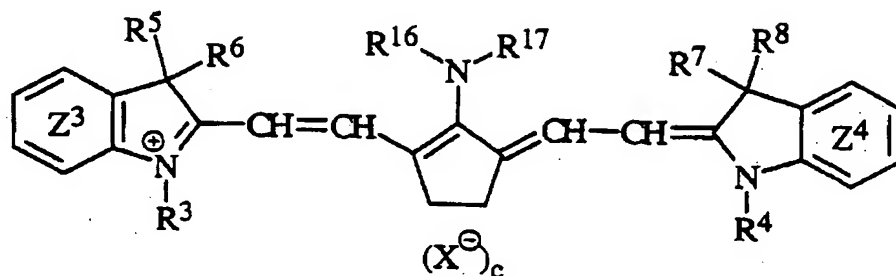
【0026】 $Z^1$ および $Z^4$ のベンゼン環およびそれに縮合している他のベンゼン環は置換基を有してもよい。置換基の例は、 $Z^1$ および $Z^4$ の置換基と同様である。 $R^3$ および $R^4$ は、式(I)の $R^1$ および $R^2$ と同様の定義を有する。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ のアルキル基は、式(I)の $R^1$ および $R^2$ におけるアルキル基と同様である。 $R^5$ と $R^6$ または $R^7$ と $R^8$ とが互いに結合して形成する環の例としては、シクロヘキサン環を挙げることができる。 $R^9$ 、 $R^{10}$ および $R^{11}$ は、式(L7)の $R^9$ 、 $R^{10}$ および $R^{11}$ と同様の定義を有する。X

およびcは、式(I)のXおよびcと同様の定義を有する。最も好ましいヘプタメチンシアニン染料を下記式(Ic)で表す。

【0027】

【化4】

(Ic)

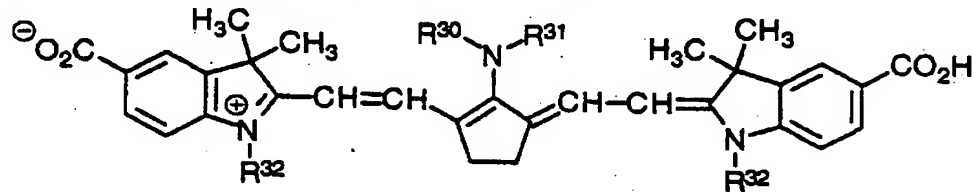


【0028】式中、Z' およびZ' のベンゼン環には、さらに別のベンゼン環が縮合してもよい；R' およびR' は、それぞれアルキル基、アラルキル基またはアルケニル基であり；R' 、R' 、R' およびR' は、それぞれアルキル基であるか、あるいはR' とR' またはR' とR' とが互いに結合して環を形成する；R' およびR' は、それぞれアルキル基またはアリール基であり；X はアニオンであり；そして、cは0または1である。Z' およびZ' のベンゼン環およびそれに縮合している他のベンゼン環は置換基を有してもよい。置換基の例は、Z' およびZ' の置換基と同様である。R' およびR' は、式(I)のR' およびR' と同様の定義を有する。

R' 、R' 、R' およびR' のアルキル基は、式(I)のR' およびR' におけるアルキル基と同様である。R' とR' またはR' とR' とが互いに結合して形成する環の例としては、シクロヘキサン環を挙げることができる。R' およびR' のアルキル基は、式(I)のR' およびR' におけるアルキル基と同様である。R' およびR' のアリール基は、式(L5)～(L9)におけるアリール基と同様である。Xおよびcは、式(I)のXおよびcと同様の定義を有する。以下、式(I)で表わされるシアニン染料の例を示す。

【0029】

【化5】

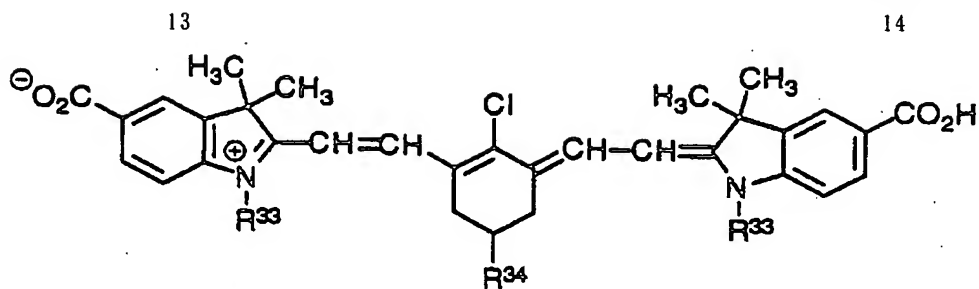


- |     |                           |                               |                                    |
|-----|---------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| (1) | R <sup>30</sup><br>phenyl | R <sup>31</sup><br>フェニル       | R <sup>32</sup><br>CH <sub>3</sub> |
| (2) |                           |                               | CH <sub>3</sub>                    |
| (3) | フェニル                      | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                    |
| (4) |                           | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      |
| (5) | CH <sub>3</sub>           | フェニル                          | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>    |
| (6) |                           |                               | CH <sub>3</sub>                    |

【0030】

【化6】

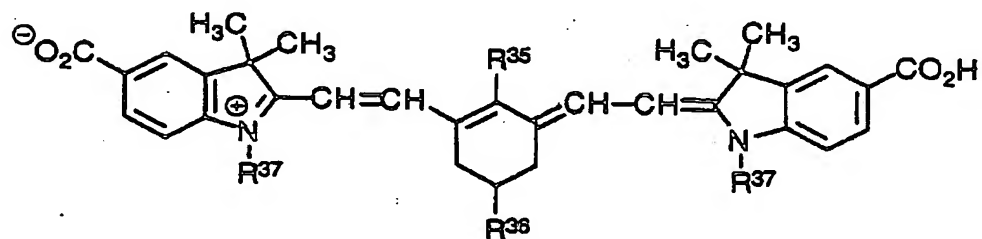




( 7 )	R <sup>33</sup> n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	R <sup>34</sup> CH <sub>3</sub>	( 8 )	R <sup>33</sup> n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	R <sup>34</sup> t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
( 9 )	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	フェニル	( 10 )	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	フェニル
( 11 )	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>			

[ 0 0 3 1 ]

[ 化 7 ]



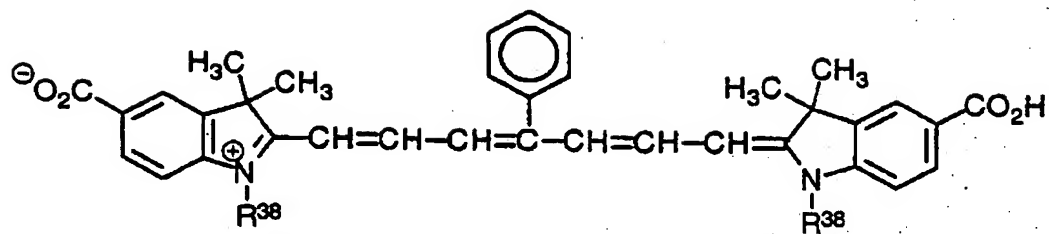
( 12 )	R <sup>35</sup> 	R <sup>36</sup> CH <sub>3</sub>	R <sup>37</sup> CH <sub>3</sub>
( 13 )		t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
( 14 )		フェニル	CH <sub>3</sub>
( 15 )		t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
( 16 )		フェニル	CH <sub>3</sub>
( 17 )		t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
( 18 )		t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
( 19 )	フェニル	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>

[ 0 0 3 2 ]

[ 化 8 ]

15

16



( 2 0 )

R<sup>38</sup>CH<sub>3</sub>

( 2 2 )

n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

( 2 4 )

n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>

( 2 1 )

R<sup>38</sup>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

( 2 3 )

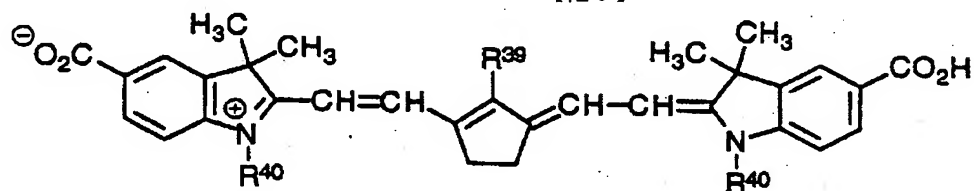
n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

( 2 5 )

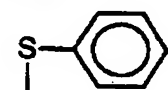
n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>

[ 0 0 3 3 ]

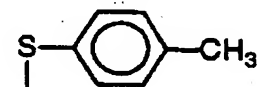
[ 化 9 ]



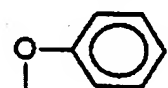
( 2 6 )

R<sup>39</sup>

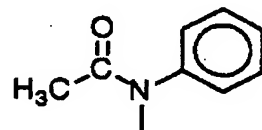
( 2 7 )



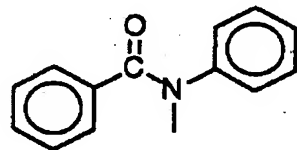
( 2 8 )



( 2 9 )

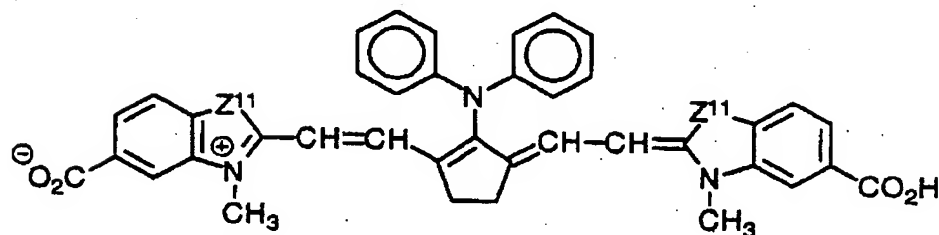


( 3 0 )

R<sup>40</sup>CH<sub>3</sub>n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>

[ 0 0 3 4 ]

[ 化 1 0 ]



( 3 1 )

Z<sup>11</sup>

O

( 3 2 )

Z<sup>11</sup>

S

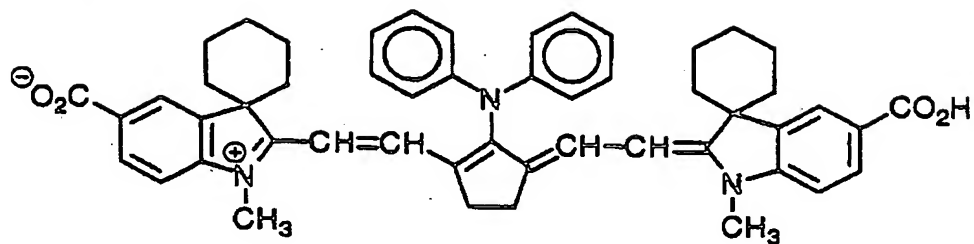
( 3 3 )

Z<sup>11</sup>N-CH<sub>3</sub>

[ 0 0 3 5 ]

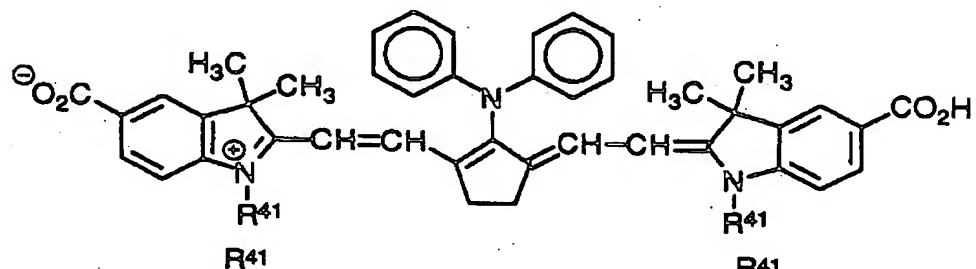
[ 化 1 1 ]

( 3 4 )

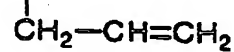


[ 0 0 3 6 ]

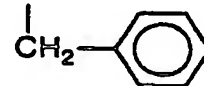
10 [化 1 2]



( 3 5 )

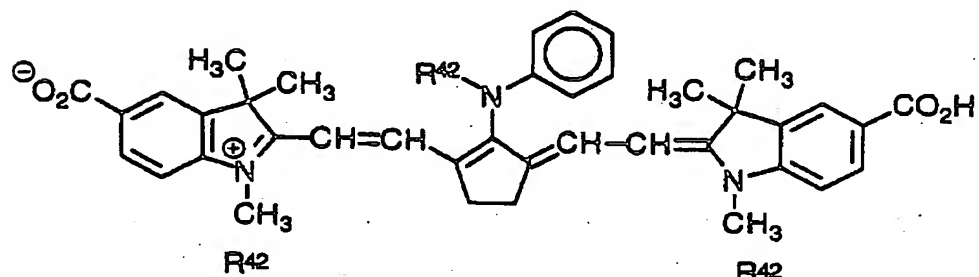


( 3 6 )

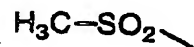


[ 0 0 3 7 ]

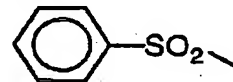
[化 1 3]



( 3 7 )

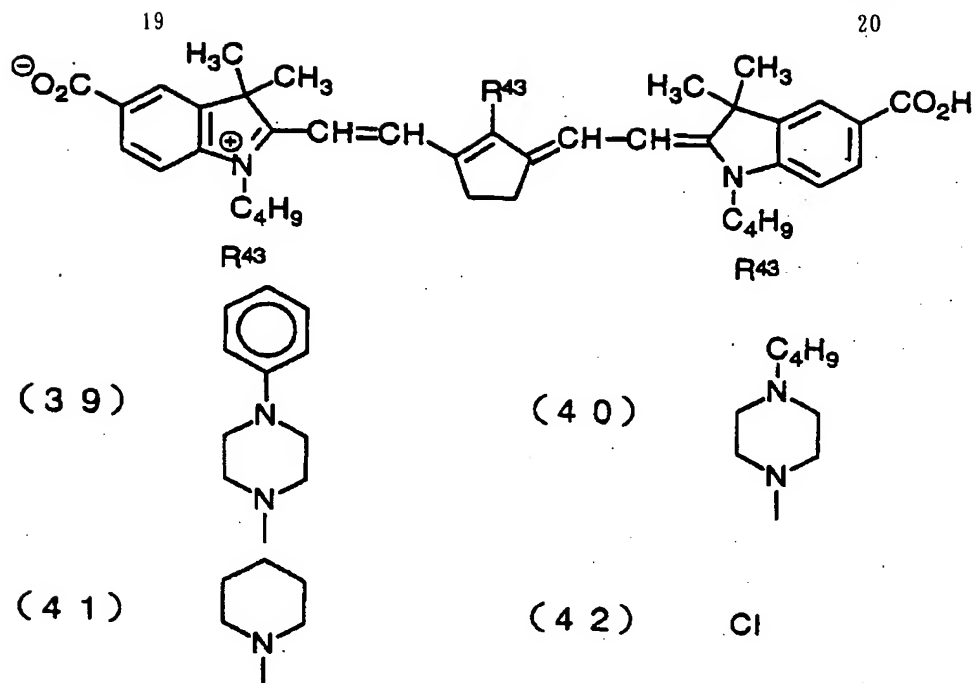


( 3 8 )



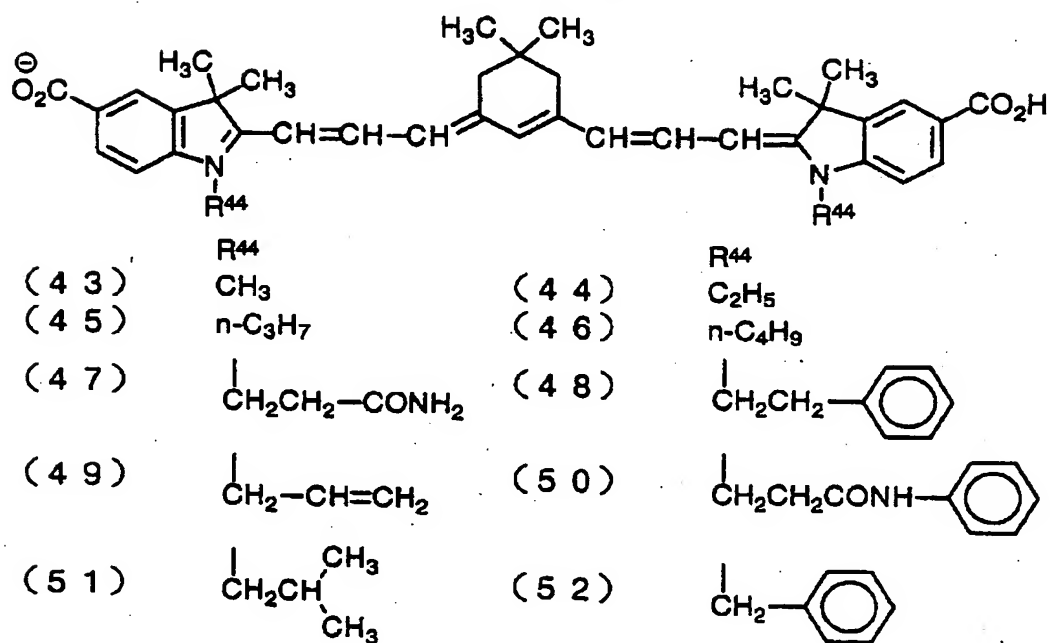
[ 0 0 3 8 ]

[化 1 4]



[ 0 0 3 9 ]

20 [ 化 1 5 ]

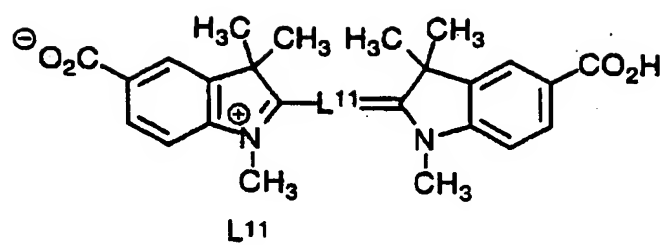


[ 0 0 4 0 ]

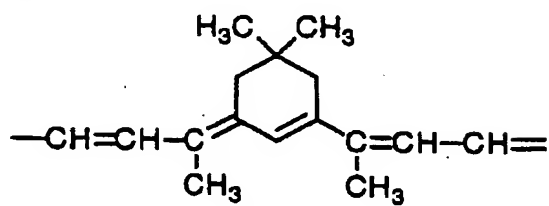
40 [ 化 1 6 ]

21

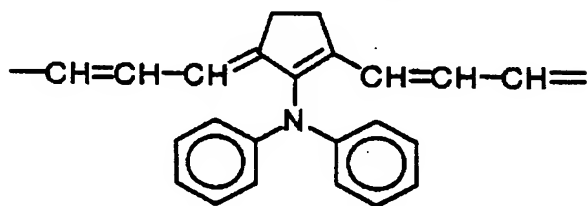
22



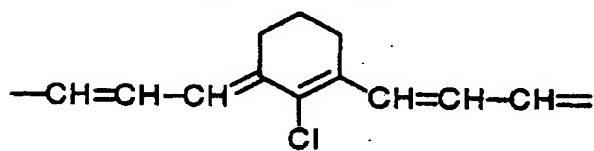
( 5 3 )



( 5 4 )

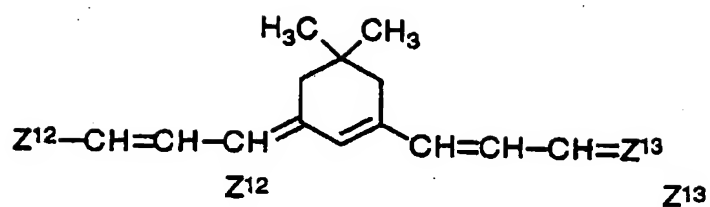


( 5 5 )

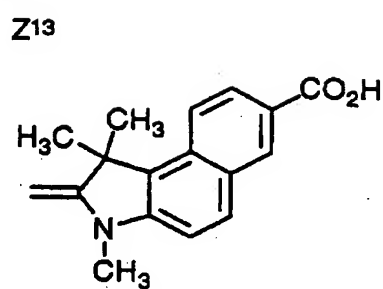
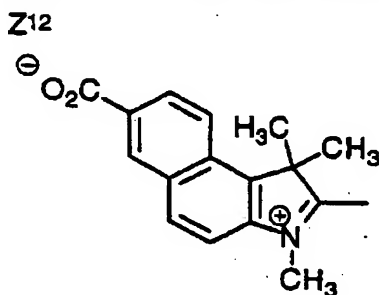


【 0 0 4 1 1 】

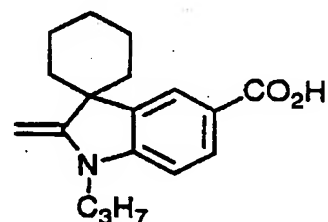
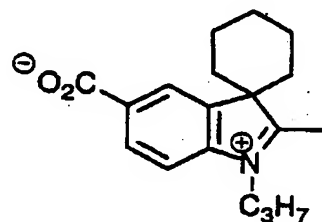
【 化 1 7 】



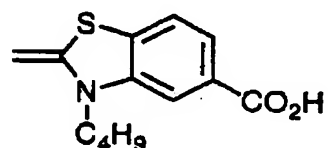
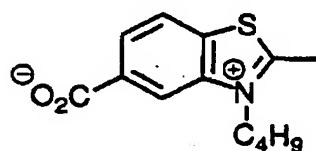
( 5 6 )



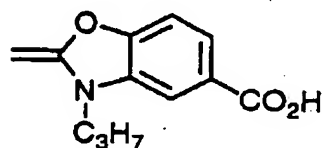
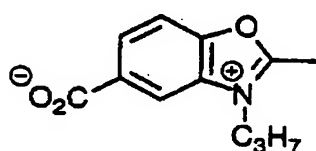
( 5 7 )



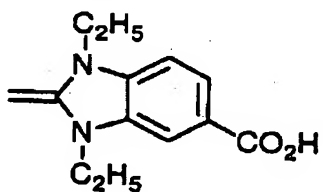
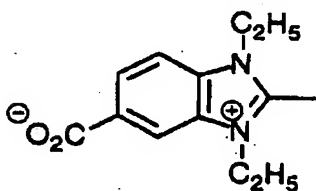
( 5 8 )



( 5 9 )



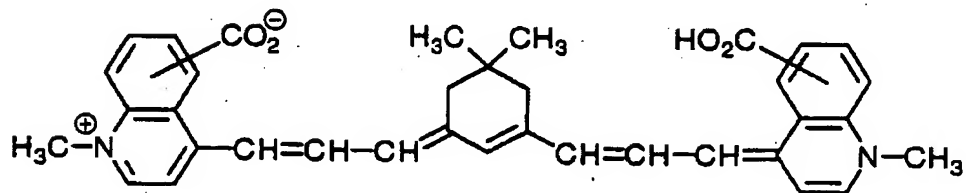
( 6 0 )



[ 0 0 4 2 ]

[ 化 1 8 ]

( 6 1 )

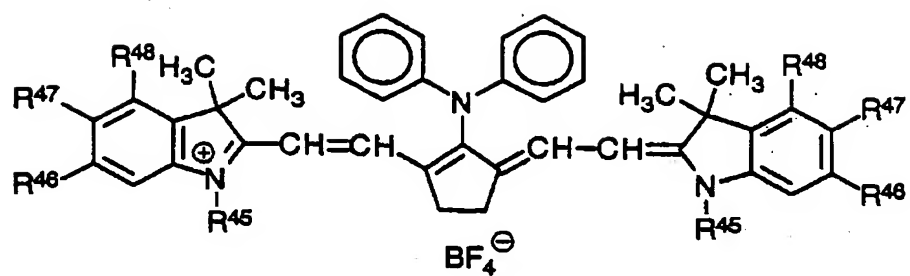


[ 0 0 4 3 ]

[ 化 1 9 ]

25

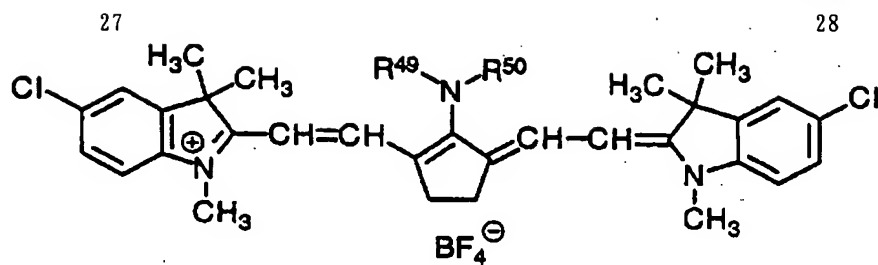
26



	R <sub>45</sub>	R <sub>46</sub>	R <sub>47</sub>	R <sub>48</sub>
( 6 2 )	CH <sub>3</sub>	H	H	H
( 6 3 )	CH <sub>3</sub>	H	Cl	H
( 6 4 )	CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	H
( 6 5 )	CH <sub>3</sub>	H	CN	H
( 6 6 )	CH <sub>3</sub>	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
( 6 7 )	CH <sub>3</sub>	H	NO <sub>2</sub>	H
( 6 8 )	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H
( 6 9 )	CH <sub>3</sub>	H	Cl	Cl
( 7 0 )	CH <sub>3</sub>	Cl	H	Cl
( 7 1 )	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	Cl	H

[ 0 0 4 4 ]

[ 化 2 0 ]

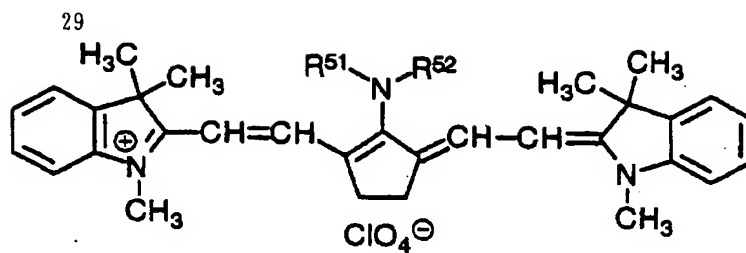


	R <sup>49</sup>	R <sup>50</sup>
( 7 2 )	CH <sub>3</sub>	フェニル
( 7 3 )	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	フェニル
( 7 4 )		
( 7 5 )		
( 7 6 )		
( 7 7 )		
( 7 8 )		
( 7 9 )	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
( 8 0 )	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
( 8 1 )		

【 0 0 4 5 】

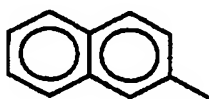
【 化 2 1 】





( 8 2 )      R51      フェニル

( 8 3 )      フェニル

( 8 4 )      

( 8 5 )      CH<sub>3</sub>

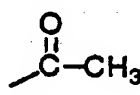
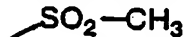
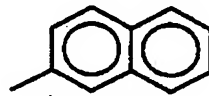
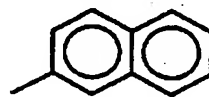
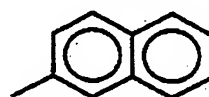
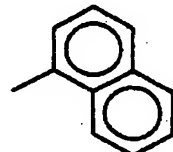
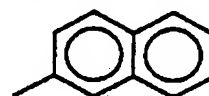
( 8 6 )      C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

( 8 7 )      フェニル

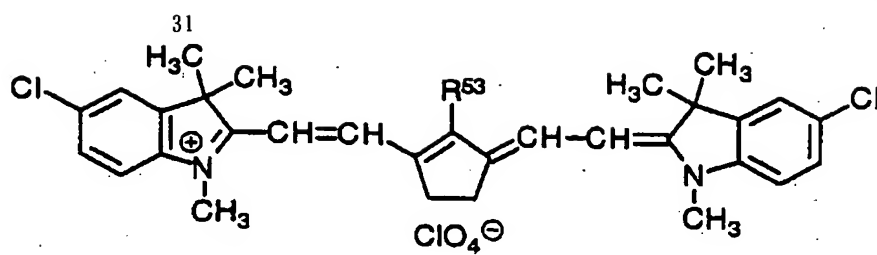
( 8 8 )      フェニル

( 8 9 )      フェニル

R52



H



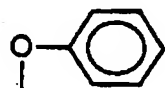
( 9 0 )

R<sup>53</sup>  
Cl

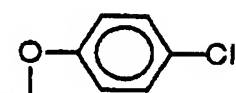
( 9 1 )

R<sup>53</sup>  
OCH<sub>3</sub>

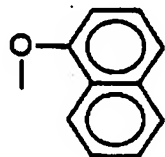
( 9 2 )



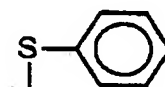
( 9 3 )



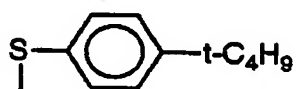
( 9 4 )



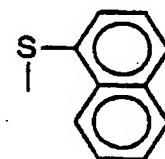
( 9 5 )



( 9 6 )

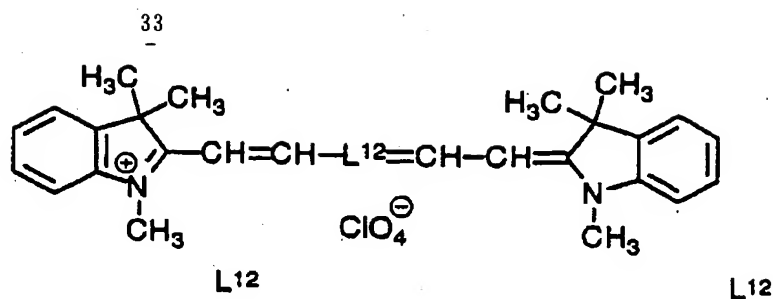


( 9 7 )

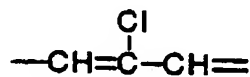


[ 0 0 4 7 ]

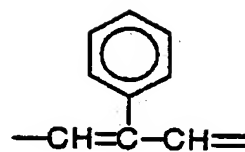
[ 化 2 3 ]



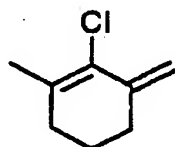
( 9 8 )



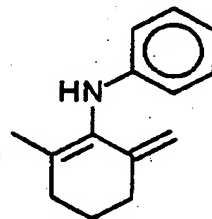
( 9 9 )



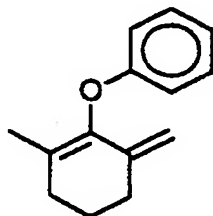
( 1 0 0 )



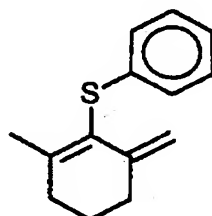
( 1 0 1 )



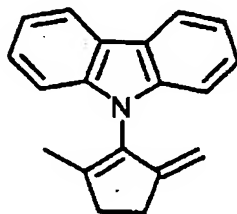
( 1 0 2 )



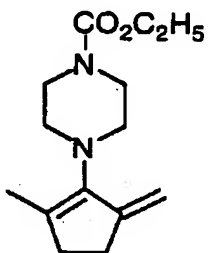
( 1 0 3 )



( 1 0 4 )

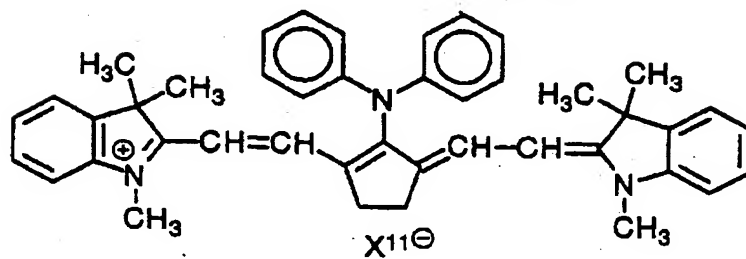


( 1 0 5 )

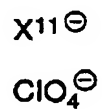


[ 0 0 4 8 . ]

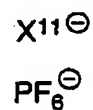
[ 化 2 . 4 ]



( 1 0 6 )



( 1 0 7 )



( 1 0 8 )



( 1 0 9 )



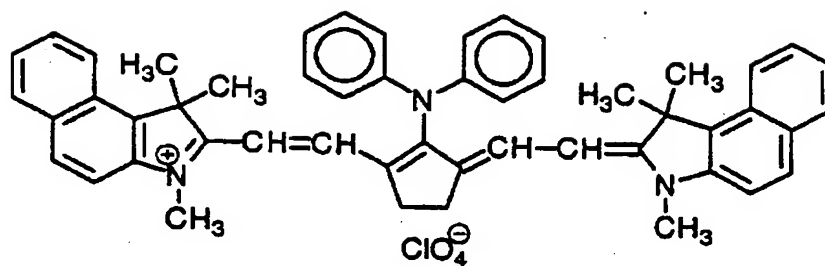
( 1 1 0 )



【0049】

【化25】

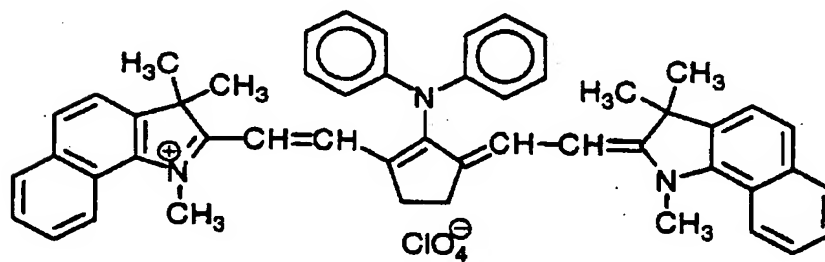
( 1 1 1 )



【0050】

【化26】

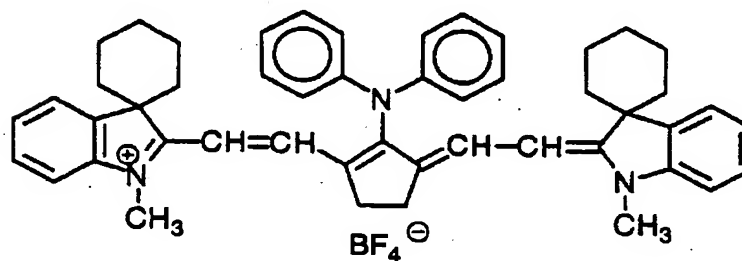
( 1 1 2 )



【0051】

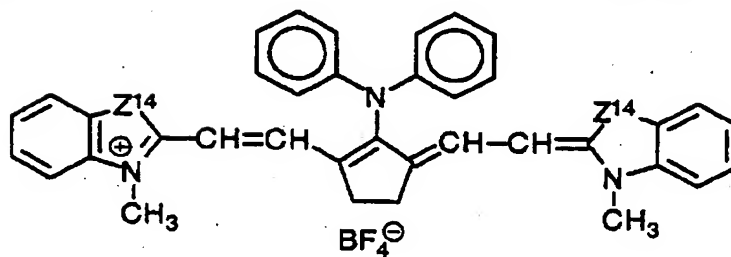
【化27】

( 1 1 3 )



【0052】

【化28】



( 1 1 4 )

Z<sup>14</sup>

O

( 1 1 5 )

Z<sup>14</sup>

S

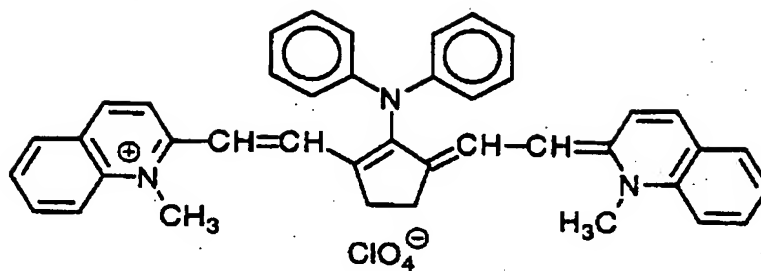
( 1 1 6 )

Z<sup>14</sup>N-CH<sub>3</sub>

【0053】

【化29】

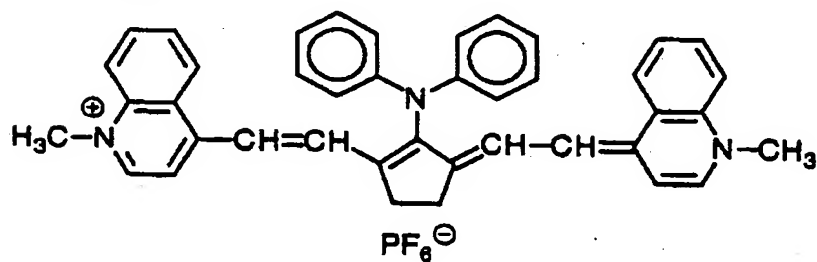
37  
( 1 1 7 )



[ 0 0 5 4 ]

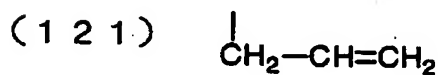
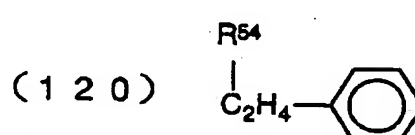
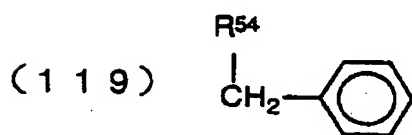
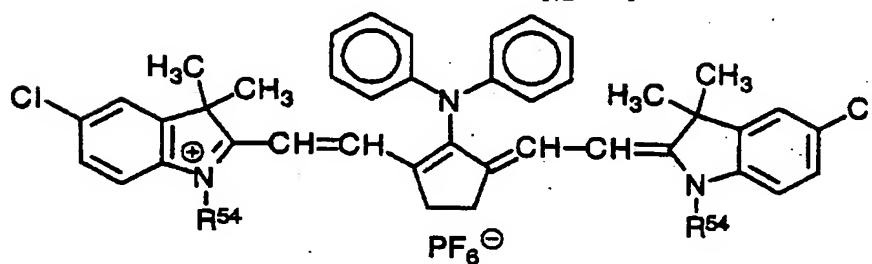
[ 化 3 0 ]

( 1 1 8 )



[ 0 0 5 5 ]

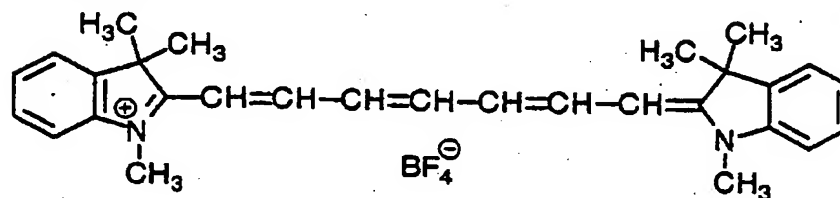
[ 化 3 1 ]



[ 0 0 5 6 ]

[ 化 3 2 ]

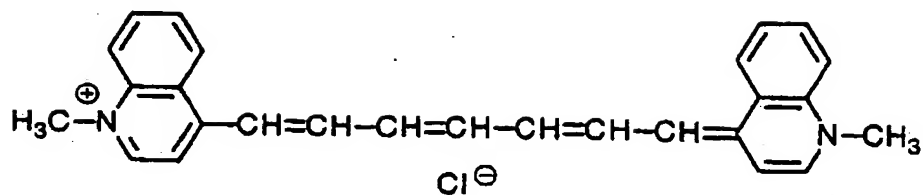
( 1 2 2 )



[ 0 0 5 7 ]

[ 化 3 3 ]

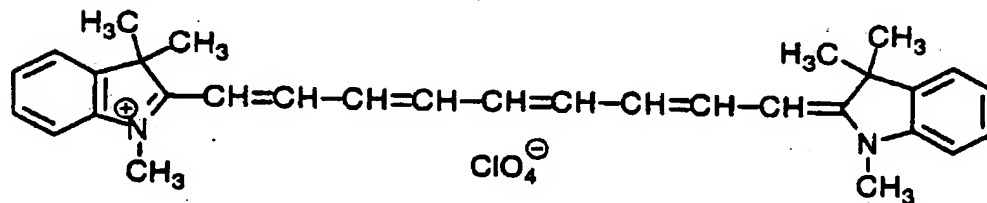
39  
( 1 2 3 )



[ 0 0 5 8 ]

[ 化 3 4 ]

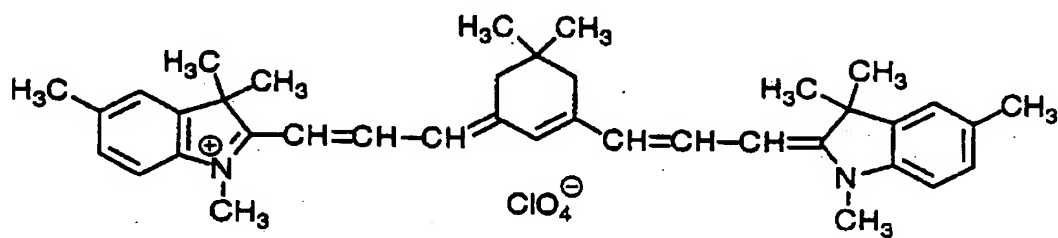
( 1 2 4 )



[ 0 0 5 9 ]

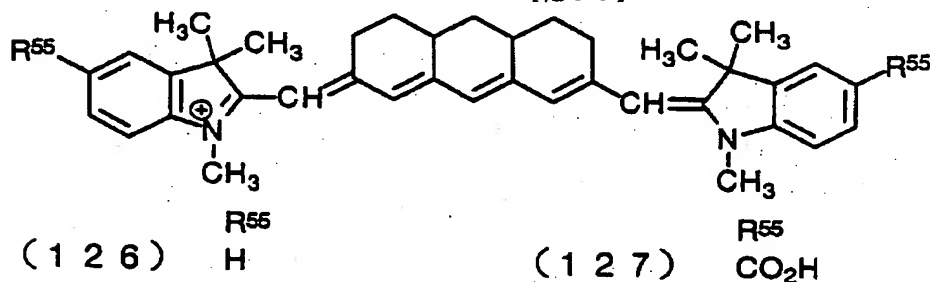
[ 化 3 5 ]

( 1 2 5 )



[ 0 0 6 0 ]

[ 化 3 6 ]



( 1 2 6 )

R55  
H

( 1 2 7 )

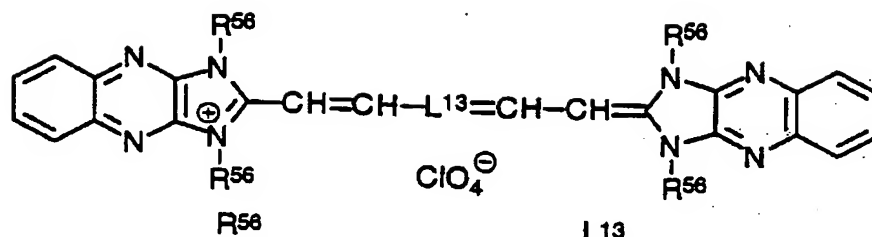
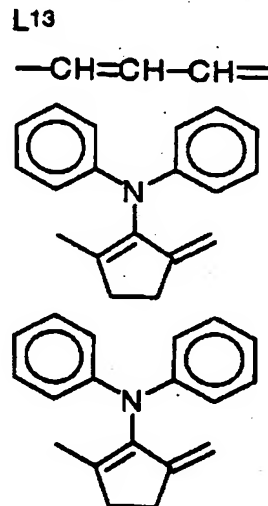
R55  
CO<sub>2</sub>H

[ 0 0 6 1 ]

[ 化 3 7 ]

41

42

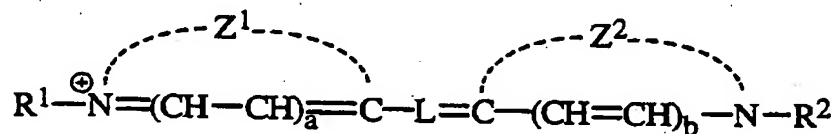
( 1 2 8 )  $\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ ( 1 2 9 )  $\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ ( 1 3 0 )  $\text{C}_3\text{H}_7$ 

【0062】以上のシアニン染料は、特開昭62-123252号、特開平3-226736号、同5-313305号、同6-43583号の各公報、特願平7-269097号明細書、欧州特許0430244A号明細書に記載の方法を参考にして合成することができる。

【0063】以上のシアニン染料をレーキ化し、レーキシアニン染料として用いてもよい。好ましいレーキシアニン染料を下記式 (II) で表わす。

【0064】

(Ia)



【0067】式 (Ia) において、 $Z^1$  および  $Z^2$  は、それぞれ縮環してもよい5員または6員の含窒素複素環を形成する非金属原子群であり、 $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基であり、 $L$  は5、7または9個のメチン基が二重結合が共役するように結合している連結基であり、そして、 $a$  および  $b$  は、それぞれ0または1である。以上の  $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $L$ 、 $a$  および  $b$  は、式 (I) における  $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $L$ 、 $a$  および  $b$  と同様の定義を有する。

【0068】式 (II) において、 $A$  は  $D$  に置換基として結合しているアニオン性解離基である。アニオン性解離性基の例としては、カルボキシル、スルホ、フェノール

【化38】

(II)

(D)- $A_m \cdot Y_n$ 

【0065】式 (II) において、 $D$  は下記式 (Ia) で表わされるシアニン染料の骨格である。

30 【0066】

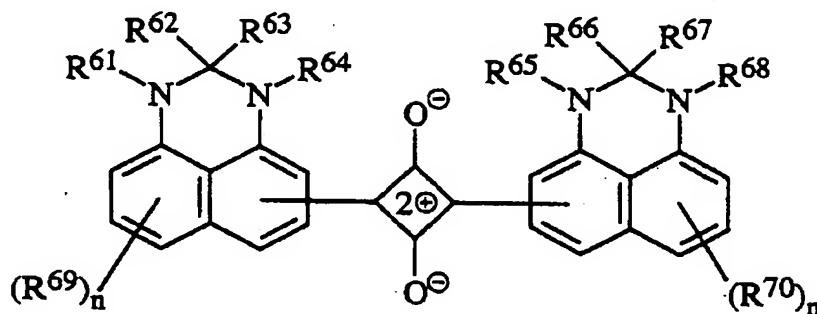
【化39】

性ヒドロキシル、スルホンアミド基、スルファモイル、ホスホノを挙げることができる。カルボキシル、スルホおよびスルホンアミド基が好ましい。カルボキシルが特に好ましい。式 (II) において、 $Y$  はシアニン染料をレーキ化するカチオンである。無機のカチオンの例には、アルカリ土類金属イオン (例、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ )、遷移金属イオン (例、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ ) やその他の金属イオン (例、 $\text{Al}^{3+}$ ) が含まれる。有機のカチオンの例には、アンモニウムイオン、アミジニウムイオンおよびグアニジウムイオンが含まれる。有機のカチオンは、4以上の炭素原子数を有することが好ましい。二価または三価のカチオンが好ましい。式 (II) において、 $m$  は2から5の整数である。 $m$  は

50

2、3または4であることが好ましい。式(II)において、 $n$ は電荷バランスに必要な1から5の整数である。 $n$ は一般に1、2または3である。レーキシアニン染料

## (III)



【0070】式中、 $R^{61}$ 、 $R^{62}$ 、 $R^{63}$ 、 $R^{64}$ 、 $R^{65}$ 、 $R^{66}$ 、 $R^{67}$ および $R^{68}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またヘテロ環基であり、 $R^{61}$ と $R^{62}$ 、 $R^{63}$ と $R^{64}$ 、 $R^{65}$ と $R^{66}$ 、 $R^{67}$ と $R^{68}$ 、そして $R^{61}$ と $R^{67}$ は、互いに結合し5または6員環を形成してもよく； $R^{69}$ および $R^{70}$ は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アミノ、アルキル置換アミノ基、アミド基、スルホンアミド基、シアノ、ニトロまたはカルボキシルであり；そして、 $n$ は0乃至3の整数を表す。式(III)において、アルキル基の炭素原子数は、1乃至20であることが好ましく、1乃至12であることがさらに好ましく、1乃至8であることがさらに好ましい。アルキル基の例には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシルおよびウンデシルが含まれる。アルキル基は分岐を有していてもよい。アルキル基は置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子(F、Cl、Br)、アルコキシカルボニル基(例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、ヒドロキシ、アルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ、イソプロトキシ)、アリールオキシ基(例、フェノキシ)およびアシルオキシ基(例、アセチルオキシ、ブチリルオキシ、ヘキシリルオキシ、ベンゾイルオキシ)が含まれる。

【0071】式(III)において、シクロアルキル基の例には、シクロペンチルおよびシクロヘキシルが含まれる。式(III)において、アリール基の炭素原子数は、6乃至12であることが好ましい。アリール基の例には、フェニルおよびナフチルが含まれる。アリール基は置換基を有していてもよい。置換基の例には、炭素原子数が1乃至8のアルキル基(例、メチル、エチル、ブチル)、炭素原子数が1乃至6のアルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ)、アリールオキシ基(例、フェノキシ、*p*-クロロフェノキシ)、ハロゲン原子(F、Cl、Br)、アルコキシカルボニル基(例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、アミノ、アルキル置

は、複塩の状態であってもよい。

【0069】

【化40】

換アミノ基(例、メチルアミノ)、アミド基(例、アセトアミド)、スルホンアミド基(例、メタンスルホンアミド)、シアノ、ニトロおよびカルボキシルが含まれる。式(III)において、アラルキル基の炭素原子数は、7乃至12であることが好ましい。アラルキル基の例には、ベンジルおよびフェネチルが含まれる。アラルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、炭素原子数が1乃至8のアルキル基(例、メチル)、炭素原子数が1乃至6のアルコキシ基(例、メトキシ)およびハロゲン原子(例、Cl)が含まれる。

【0072】式(III)において、ヘテロ環基の例には、チエニル、フリル、ピロリル、ピラゾリル、ピリジルおよびインドリルが含まれる。式(III)において、アルコキシ基の炭素原子数は、1乃至6であることが好ましい。アルコキシ基の例には、メトキシおよびエトキシが含まれる。式(III)において、アリールオキシ基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子(例、Cl)が含まれる。アリールオキシ基の例には、フェノキシおよび

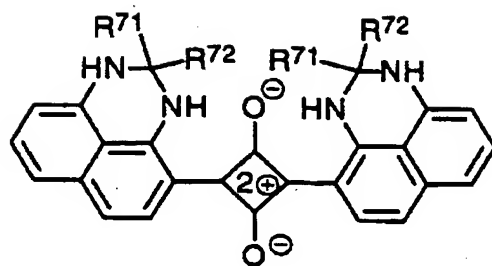
-クロロフェノキシが含まれる。式(III)において、アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。式(III)において、アルキル置換アミノ基の例には、メチルアミノが含まれる。式(III)において、アミド基の例には、アセトアミドが含まれる。式(III)において、スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミドが含まれる。

【0073】 $R^{61}$ と $R^{62}$ 、 $R^{63}$ と $R^{64}$ 、 $R^{65}$ と $R^{66}$ 、 $R^{67}$ と $R^{68}$ 、 $R^{61}$ と $R^{65}$ 、 $R^{62}$ と $R^{66}$ 、 $R^{63}$ と $R^{67}$ が互いに結合して形成する環の例には、シクロペンタン環およびシクロヘキサン環が含まれる。スクアリン環がジヒドロペリミジン環に結合する位置は、ジヒドロペリミジン環のベンゼン環に窒素原子が結合している位置に対して、オルト位またはパラ位であることが好ましく、オルト位であることがさらに好ましい。以下に、式(III)で表わされるジヒドロペリミジンスクアリリウム染料の具体例を示す。

【0074】



【化41】



	R71	R72
(301)	CH <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>
(302)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
(303)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
(304)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>
(305)	CH <sub>3</sub>	
(306)	CH <sub>3</sub>	フェニル
(307)	CH <sub>3</sub>	
(308)	CH <sub>3</sub>	
(309)	CH <sub>2</sub> OCOC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>2</sub> OCOC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>

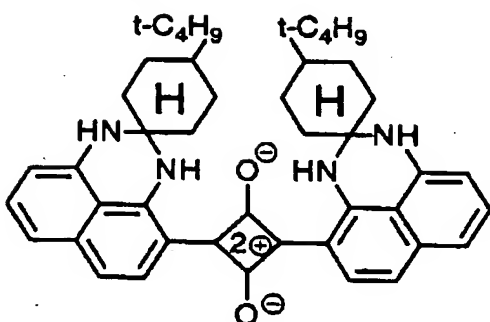
【0075】

【0076】

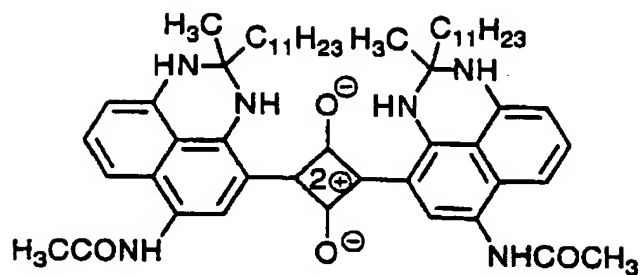
【化42】

【化43】

(310)



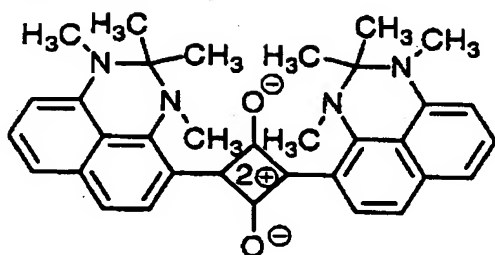
( 3 1 1 )



【0077】

【化44】

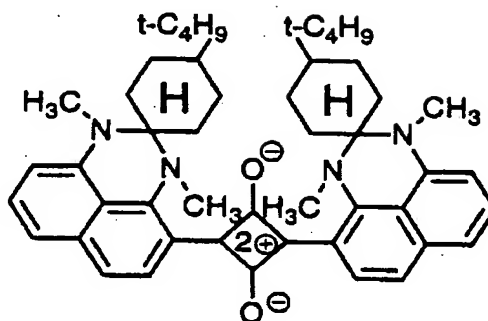
( 3 1 2 )



【0078】

【化45】

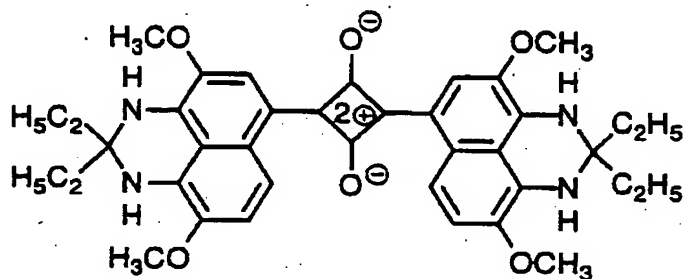
( 3 1 3 )



【0079】

【化46】

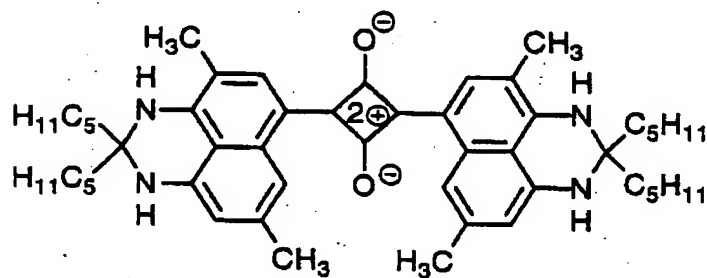
( 3 1 4 )



【0080】

【化47】

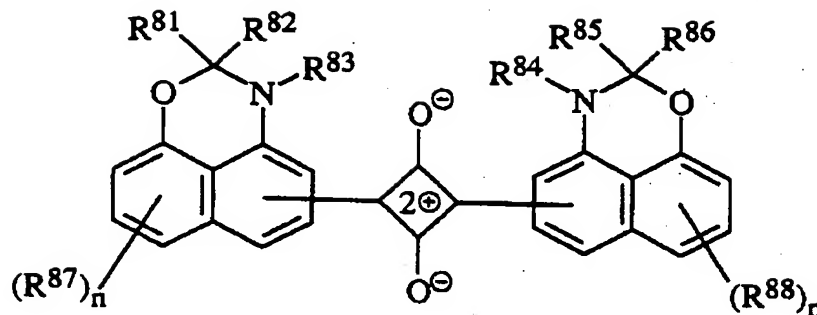
( 3 1 5 )



【0081】式(III) で表わされるジヒドロペリミジンスクアリウム染料は、米国特許5380635号明細書に記載の合成方法を参照して合成することができる。

【0082】

【化48】

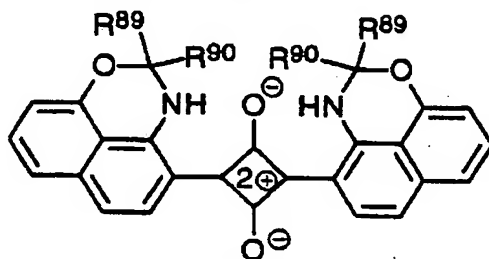
49  
(IV)

【0083】式中、 $R^{81}$ 、 $R^{82}$ 、 $R^{83}$ 、 $R^{84}$ 、 $R^{85}$ および $R^{86}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ環基であり、 $R^{81}$ と $R^{82}$ 、そして $R^{84}$ と $R^{85}$ は、互いに結合し5または6員環を形成してもよく、 $R^{87}$ および $R^{88}$ は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アミノ、アルキル置換アミノ基、アミド基、スルホンアミド基、シアノ、ニトロまたはカルボキシルであり；そして、 $n$ は0乃至3の整数を表す。式(IV)において、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アルキ

ル置換アミノ基、アミド基およびスルホンアミド基は、式(III)と同様の定義を有する。式(IV)において、 $R^{81}$ と $R^{82}$ および $R^{84}$ と $R^{85}$ が互いに結合して形成する環の例には、シクロペンタン環およびシクロヘキサン環が含まれる。スクアリン環がナフトオキサジニン環に結合する位置は、ナフトオキサジニン環のベンゼン環に窒素原子が結合している位置に対して、オルト位またはパラ位であることが好ましく、オルト位であることがさらに好ましい。以下に、式(IV)で表わされるナフトオキサジニンスクアリリウム染料の具体例を示す。

【0084】

【化49】



(401)	$R^{89}$
(402)	$CH_3$
(403)	$C_5H_{11}$
(404)	$CH_3$
(405)	$CH_3$
(406)	$CH_2OCOC_5H_{11}$

$R^{90}$
$CH_3$
$C_5H_{11}$
$C_{11}H_{23}$
フェニル
$CH_2OCOC_5H_{11}$

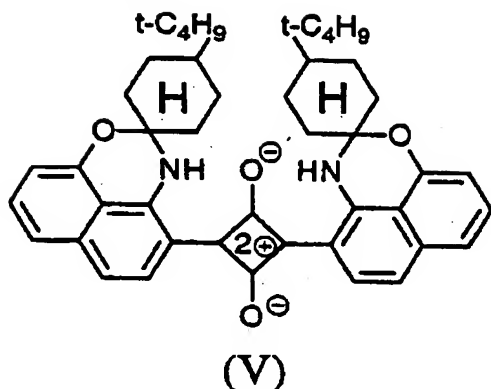
【0085】

【化50】

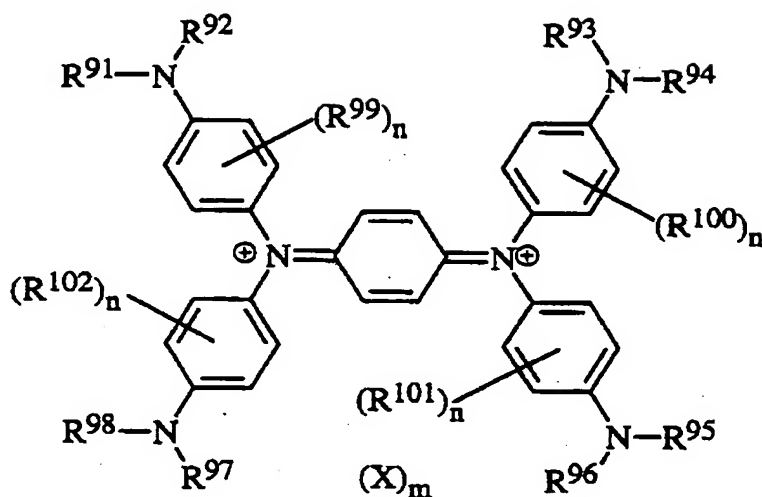
( 407 )

[ 0086 ]

[ 化 51 ]



(V)

(X)<sub>m</sub>

【0087】式中、R<sup>91</sup>、R<sup>92</sup>、R<sup>93</sup>、R<sup>94</sup>、R<sup>95</sup>、R<sup>96</sup>、R<sup>97</sup>およびR<sup>98</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基であり、R<sup>99</sup>、R<sup>100</sup>、R<sup>101</sup>およびR<sup>102</sup>は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アミノ、アルキル置換アミノ基、アミド基、スルホンアミド基、シアノ、ニトロまたはカルボキシルであり；あるいは、R<sup>91</sup>とR<sup>92</sup>、R<sup>93</sup>とR<sup>94</sup>、R<sup>95</sup>とR<sup>96</sup>、R<sup>97</sup>とR<sup>98</sup>、R<sup>91</sup>とR<sup>93</sup>、R<sup>92</sup>とR<sup>94</sup>、R<sup>93</sup>とR<sup>100</sup>、R<sup>94</sup>とR<sup>100</sup>、R<sup>95</sup>とR<sup>101</sup>、R<sup>96</sup>とR<sup>101</sup>、R<sup>97</sup>とR<sup>102</sup>またはR<sup>98</sup>とR<sup>102</sup>は、互いに結合して5または6員環を形成してもよい；nは0乃至3の整数であり；Xは分子内の電荷を中和するに必要なアニオンまたはカチオンであり；そして、mは0乃至6の整数である。

【0088】式(V)において、アルキル基の炭素原子数は、1乃至20であることが好ましく、1乃至12であることがさらに好ましく、1乃至8であることがさらに好ましい。アルキル基の例には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシルおよびウンデシルが含まれる。アルキル基は分岐を有していてもよい。アルキル基は置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子(F、Cl、Br)、アルコキシカルボニル基

(例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、ヒドロキシ、アルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ、イソプロトキシ)、アリールオキシ基(例、フェノキシ)、アシルオキシ基(例、アセチルオキシ、ブチリルオキシ、ヘキシリルオキシ、ベンゾイルオキシ)、カルボキシルおよびスルホが含まれる。式(V)において、シクロアルキル基の例には、シクロペンチルおよびシクロヘキシルが含まれる。式(V)において、アリール基の炭素原子数は、6乃至12であることが好ましい。アリール基の例には、フェニルおよびナフチルが含まれる。アリール基は置換基を有していてもよい。置換基の例には、炭素原子数が1乃至8のアルキル基(例、メチル、エチル、ブチル)、炭素原子数が1乃至6のアルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ)、アリールオキシ基(例、フェノキシ、p-クロロフェノキシ)、ハロゲン原子(F、Cl、Br)、アルコキシカルボニル基

(例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、アミノ、アルキル置換アミノ基(例、メチルアミノ)、アミド基(例、アセトアミド)、スルホンアミド基(例、メタンスルホンアミド)、シアノ、ニトロ、カルボキシルおよびスルホが含まれる。

【0089】式(V)において、アラルキル基の炭素原子数は、7乃至12であることが好ましい。アラルキル

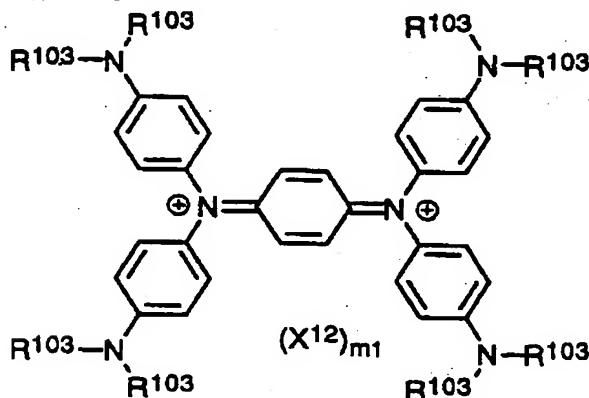
基の例には、ベンジルおよびフェネチルが含まれる。アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、炭素原子数が1乃至8のアルキル基（例、メチル）、炭素原子数が1乃至6のアルコキシ基（例、メトキシ）、ハロゲン原子（例、Cl）、カルボキシルおよびスルホが含まれる。式（V）において、ヘテロ環基の例には、チエニル、フリル、ピロリル、ピラゾリル、ピリジルおよびインドリルが含まれる。式（V）において、アルコキシ基の炭素原子数は、1乃至6であることが好ましい。アルコキシ基の例には、メトキシおよびエトキシが含まれる。式（V）において、アリールオキシ基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子（例、Cl）が含まれる。アリールオキシ基の例には、フェノキシおよびp-クロロフェノキシが含まれる。式（V）において、アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。式（V）において、アルキル置換アミノ基の例には、メチルアミノが含まれる。式（V）において、アミド基の例には、アセトアミドが含まれる。式（V）において、スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミドが含まれる。

【0090】式（V）において、 $R^{9'}$ と $R^{9''}$ 、 $R^{9''}$ と $R^{9''}$ 、 $R^{9''}$ と $R^{9''}$ または $R^{9''}$ と $R^{9''}$ が互いに結合して形成する環の例には、ピペラジン環、ピペリジン環、モルホリン環およびピロリジン環が含まれる。 $R^{9'}$ と $R^{9''}$ 、 $R^{9''}$ と $R^{9''}$ 、 $R^{9''}$ と $R^{9''}$ 、 $R^{9''}$ と $R^{9''}$ 、 $R^{9''}$ と $R^{9''}$ または $R^{9''}$ と $R^{9''}$ が互いに結合して形成する環の例には、ジュロリジン環およびテトラヒドロキノリン環が含まれる。 $R^{9'}$ 、 $R^{9''}$ 、 $R^{9''}$ または $R^{9''}$ が、 $R^{9'}$ 、 $R^{9''}$ 、 $R^{9''}$ 、 $R^{9''}$ 、 $R^{9''}$ 、 $R^{9''}$ または $R^{9''}$ と結合して環を形成する場合、 $R^{9'}$ 、 $R^{9''}$ 、 $R^{9''}$ または $R^{9''}$ の位置は、 $R^{9'}$ 、 $R^{9''}$ 、 $R^{9''}$ 、 $R^{9''}$ 、 $R^{9''}$ 、 $R^{9''}$ または $R^{9''}$ の位置と隣接していることが好ましい。式（V）において、Xで表されるアニオンの例には、ハライドイオン（ $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ ）、p-トルエンスルホン酸イオン、エチル硫酸イオン、 $PF_6^-$ 、 $BF_4^-$ および $ClO_4^-$

が含まれる。化合物が、分子内に2個のカルボキシル基またはスルホ基を有する場合、mは0である。化合物が、分子内に3個以上のカルボキシル基またはスルホ基を有する場合はカチオンが必要になる。カチオンの例には、アルカリ金属イオン（例、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン）、アンモニウムイオン（例、トリエチルアンモニウムイオン）およびピリジニウムイオンが含まれる。以下に、式（V）で表わされるジモノニウム染料の具体例を示す。

【0091】

【化52】



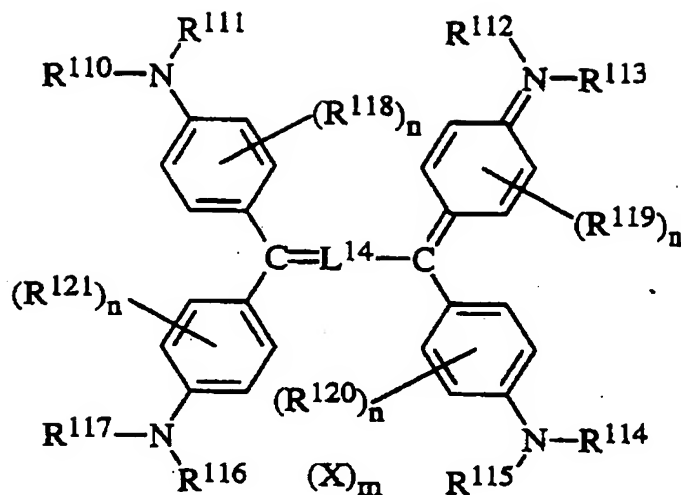
	$R^{103}$	$X^{12}$	$m_1$
(501)	$n-C_4H_9$	$PF_6^-$	2
(502)	$CH_2CO_2H$	$ClO_4^-$	2
(503)	$C_2H_4SO_3^-$	$K^+$	6
(504)	$C_4H_8SO_3^-$	$K^+$	6

【0092】式（V）で表わされるジモノニウム染料は、特公昭43-25335号公報に記載の合成方法を参照して合成することができる。

【0093】

【化53】

(VI)



【0094】式中、 $R^{110}$ 、 $R^{111}$ 、 $R^{112}$ 、 $R^{113}$ 、 $R^{114}$ 、 $R^{115}$ 、 $R^{116}$  および  $R^{117}$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基またはアラルキル基であり； $R^{118}$ 、 $R^{119}$ 、 $R^{120}$  および  $R^{121}$  は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アミノ、アルキル置換アミノ基、アミド基、スルホンアミド基、シアノ、ニトロまたはカルボキシルであり；あるいは、 $R^{110}$  と  $R^{111}$ 、 $R^{112}$  と  $R^{113}$ 、 $R^{114}$  と  $R^{115}$ 、 $R^{116}$  と  $R^{117}$ 、 $R^{110}$  と  $R^{118}$ 、 $R^{111}$  と  $R^{118}$ 、 $R^{112}$  と  $R^{119}$ 、 $R^{113}$  と  $R^{119}$ 、 $R^{114}$  と  $R^{120}$ 、 $R^{115}$  と  $R^{120}$ 、 $R^{116}$  と  $R^{121}$  または  $R^{117}$  と  $R^{121}$  は、互いに結合して5または6員環を形成してもよい； $L^{14}$  は、トリメチンまたはペンタメチンである； $n$  は0乃至3の整数であり； $X$  は分子内の電荷を中和するに必要なアニオンまたはカチオンであり；そして、 $m$  は0乃至6の整数である。式 (VI) において、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アルキル置換アミノ基、アミド基およびスルホンアミド基は、式 (V) と同様の定義を有する。

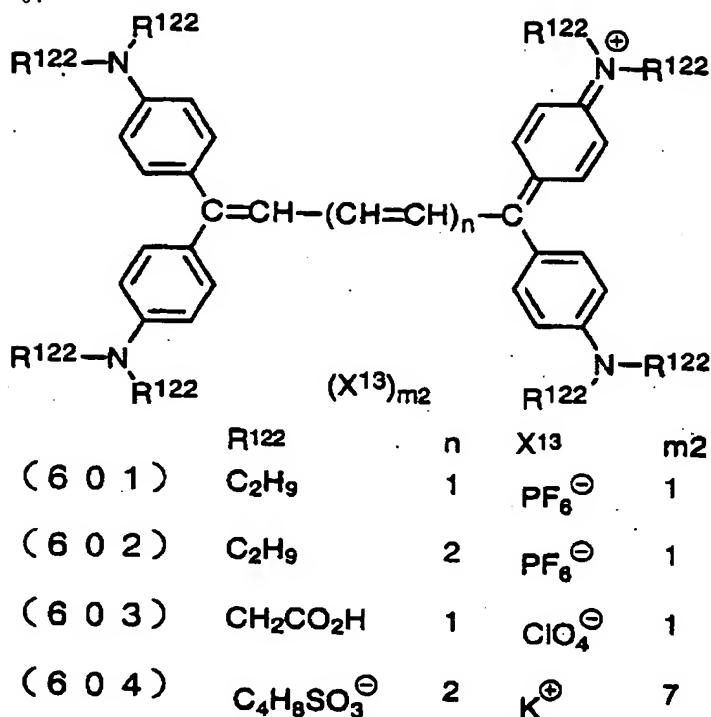
【0095】式 (VI) において、 $R^{110}$  と  $R^{111}$ 、 $R^{112}$  と  $R^{113}$ 、 $R^{114}$  と  $R^{115}$  または  $R^{116}$  と  $R^{117}$  が互いに結合して形成する環の例には、ピペラジン環、ピペリジン環、モルホリン環およびピロリジン環が含まれる。 $R^{110}$  と  $R^{118}$ 、 $R^{111}$  と  $R^{118}$ 、 $R^{112}$  と  $R^{119}$ 、 $R^{113}$  と  $R^{119}$ 、 $R^{114}$  と  $R^{120}$ 、 $R^{115}$  と  $R^{120}$ 、 $R^{116}$  と  $R^{121}$  または  $R^{117}$  と  $R^{121}$  が互いに結合して形成する環の例には、ジュロジン環およびテトラヒドロキノリン環が含まれる。 $R^{118}$ 、 $R^{119}$ 、 $R^{120}$  または  $R^{121}$  が、 $R^{110}$ 、 $R^{111}$ 、 $R^{112}$ 、 $R^{113}$ 、 $R^{114}$ 、 $R^{115}$ 、 $R^{116}$  または  $R^{117}$  と結合して環を形成する場合、 $R^{118}$ 、 $R^{119}$ 、 $R^{120}$  または  $R^{121}$  の位置は、 $R^{110}$ 、 $R^{111}$ 、 $R^{112}$ 、 $R^{113}$ 、 $R^{114}$ 、 $R^{115}$ 、 $R^{116}$  または  $R^{117}$  の位置と隣接していることが好ましい。 $L^{14}$  のメチンは置換基を有していてもよい。 $L^{14}$  のメチンの置換基は、式 (I) のメチン (L) の置換基と同様である。式 (VI) において、 $X$  および  $m$  は、式 (V) と同様の定義を有する。以下に、式 (VI) で表わされるポリメチン染料の具体例を示す。

【0096】

【化54】

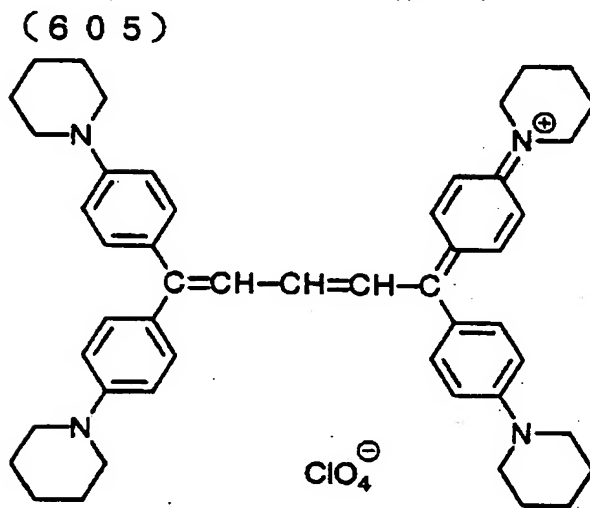
57

58



【0097】

【化55】



【0098】式 (VI) で表わされるポリメチン染料は、J. Am. Chem. Soc, 80 3772-3777 (1958) に記載の合成方法を参照して合成することができる。

【0099】【紫外線吸収剤】各波長におけるレターデーション値を調整するため、赤外線吸収剤に加えて、紫外線吸収剤をポリマーフィルムに添加してもよい。紫外線吸収剤は、ポリマー100重量部に対して、0.05乃至20重量部の範囲で使用する事が好ましく、0.1乃至10重量部の範囲で使用する事がより好ましく、0.2乃至5重量部の範囲で使用する事がさらに好ましく、0.5乃至2重量部の範囲で使用する事が最も好ましい。二種類以上の紫外線吸収剤を併用してもよい。紫外線吸収剤は、250乃至400nmの波長領

域に最大吸収を有することが好ましい。紫外線吸収剤は、可視領域に実質的に吸収を有していないことが好ましい。

【0100】紫外線吸収剤としては、少なくとも二つの芳香族環を有する化合物を用いることが好ましい。本明細書において、「芳香族環」は、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。芳香族炭化水素環は、6員環（すなわち、ベンゼン環）であることが特に好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸

40

50

素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および 1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環および 1, 3, 5-トリアジン環が好ましい。

【0101】紫外線吸収剤が有する芳香族環の数は、2 乃至 20 であることが好ましく、2 乃至 12 であることがより好ましく、2 乃至 8 であることがさらに好ましく、2 乃至 6 であることが最も好ましい。二つの芳香族環の結合関係は、(a) 縮合環を形成する場合、(b) 単結合で直結する場合および (c) 連結基を介して結合する場合に分類できる(芳香族環のため、スピロ結合は形成できない)。結合関係は、(a) ~ (c) のいずれでもよい。

【0102】(a) の縮合環(二つ以上の芳香族環の縮合環)の例には、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環、アセナフチレン環、ピフェニレン環、ナフタセン環、ピレン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドリジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、プリン環、インダゾール環、クロメン環、キノリン環、イソキノリン環、キノリジン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、プテリジン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントリジン環、キサナンテン環、フェナジン環、フェノチアジン環、フェノキサチン環、フェノキサジン環およびチアントレン環が含まれる。ナフタレン環、アズレン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環およびキノリン環が好ましい。

(b) の単結合は、二つの芳香族環の炭素原子間の結合であることが好ましい。二以上の単結合で二つの芳香族環を結合して、二つの芳香族環の間に脂肪族環または非芳香族性複素環を形成してもよい。

【0103】(c) の連結基も、二つの芳香族環の炭素原子と結合することが好ましい。連結基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ またはそれらの組み合わせであることが好ましい。組み合わせからなる連結基の例を以下に示す。なお、以下の連結基の例の左右の関係は、逆になってもよい。

c 1 :  $-CO-O-$   
 c 2 :  $-CO-NH-$   
 c 3 :  $-アルキレン-O-$   
 c 4 :  $-NH-CO-NH-$   
 c 5 :  $-NH-CO-O-$   
 c 6 :  $-O-CO-O-$   
 c 7 :  $-O-アルキレン-O-$   
 c 8 :  $-CO-アルケニレン-$   
 c 9 :  $-CO-アルケニレン-NH-$   
 c 10 :  $-CO-アルケニレン-O-$   
 c 11 :  $-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-$   
 c 12 :  $-O-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-O-$   
 c 13 :  $-O-CO-アルキレン-CO-O-$   
 c 14 :  $-NH-CO-アルケニレン-$   
 c 15 :  $-O-CO-アルケニレン-$

【0104】芳香族環および連結基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、ヒドロキシル、カルボキシル、シアノ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルバモイル、スルファモイル、ウレイド、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、脂肪族アミド基、脂肪族スルホンアミド基、脂肪族置換アミノ基、脂肪族置換カルバモイル基、脂肪族置換スルファモイル基、脂肪族置換ウレイド基および非芳香族性複素環基が含まれる。

【0105】アルキル基の炭素原子数は、1 乃至 8 であることが好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル基の方が好ましく、直鎖状アルキル基が特に好ましい。アルキル基は、さらに置換基(例、ヒドロキシ、カルボキシ、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基)を有していてもよい。アルキル基の(置換アルキル基を含む)例には、メチル、エチル、n-ブチル、n-ヘキシル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチルおよび2-ジエチルアミノエチルが含まれる。アルケニル基の炭素原子数は、2 乃至 8 であることが好ましい。環状アルケニル基よりも鎖状アルケニル基の方が好ましく、直鎖状アルケニル基が特に好ましい。アルケニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルケニル基の例には、ビニル、アリルおよび1-ヘキセニルが含まれる。アルキニル基の炭素原子数は、2 乃至 8 であることが好ましい。環状アルキニル基よりも鎖状アルキニル基の方が好ましく、直鎖状アルキニル基が特に好ましい。アルキニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルキニル基の例には、エチニル、1-ブチニルおよび1-ヘキシニルが含まれる。

【0106】脂肪族アシル基の炭素原子数は、1 乃至 1



0であることが好ましい。脂肪族アシル基の例には、アセチル、プロパノイルおよびブタノイルが含まれる。脂肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシルオキシ基の例には、アセトキシが含まれる。アルコキシ基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルコキシ基は、さらに置換基(例、アルコキシ基)を有していてもよい。アルコキシ基の(置換アルコキシ基を含む)例には、メトキシ、エトキシ、ブトキシおよびメトキシエトキシが含まれる。アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、メトキシカルボニルアミノおよびエトキシカルボニルアミノが含まれる。

【0107】アルキルチオ基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。アルキルチオ基の例には、メチルチオ、エチルチオおよびオクチルチオが含まれる。アルキルスルホニル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルキルスルホニル基の例には、メタンスルホニルおよびエタンスルホニルが含まれる。脂肪族アミド基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アミド基の例には、アセトアミドが含まれる。脂肪族スルホンアミド基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミドおよびn-オクタンスルホンアミドが含まれる。脂肪族置換アミノ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族置換アミノ基の例には、ジメチルアミノ、ジエチルアミノおよび2-カルボキシエチルアミノが含まれる。脂肪族置換カルバモイル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換カルバモイル基の例には、メチルカルバモイルおよびジエチルカルバモイルが含まれる。脂肪族置換スルファモイル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族置換スルファモイル基の例には、メチルスルファモイルおよびジエチルスルファモイルが含まれる。脂肪族置換ウレイド基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換ウレイド基の例には、メチルウレイドが含まれる。非芳香族性複素環基の例には、ピペリジノおよびモルホリノが含まれる。紫外線吸収剤の分子量は、300乃至800であることが好ましい。

【0108】[ポリマーフィルムの製造] ソルベントキャスト法によりポリマーフィルムを製造することが好ましい。ソルベントキャスト法では、ポリマーを有機溶媒に溶解した溶液(ドープ)を用いてフィルムを製造する。有機溶媒は、炭素原子数が3乃至12のエーテル、炭素原子数が3乃至12のケトン、炭素原子数が3乃至12のエステルおよび炭素原子数が1乃至6のハロゲン

化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基(すなわち、 $-O-$ 、 $-CO-$ および $-COO-$ )のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

【0109】炭素原子数が3乃至12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが含まれる。炭素原子数が3乃至12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが含まれる。炭素原子数が3乃至12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセート、エチルアセートおよびペンチルアセートが含まれる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが含まれる。ハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好ましく、1であることが最も好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている割合は、25乃至75モル%であることが好ましく、30乃至70モル%であることがより好ましく、35乃至65モル%であることがさらに好ましく、40乃至60モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハロゲン化炭化水素である。二種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。

【0110】一般的な方法でポリマー溶液を調製できる。一般的な方法とは、0℃以上の温度(常温または高温)で、処理することを意味する。溶液の調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドープの調製方法および装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場合は、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素(特にメチレンクロリド)を用いることが好ましい。ポリマーの量は、得られる溶液中に10乃至40重量%含まれるように調整する。ポリマーの量は、10乃至30重量%であることがさらに好ましい。有機溶媒(主溶媒)中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。溶液は、常温(0乃至40℃)でポリマーと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、ポリマーと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温

度は、通常は40℃以上であり、好ましくは60乃至200℃であり、さらに好ましくは80乃至110℃である。

【0111】各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してもよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、掻取翼を設けることが好ましい。容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

【0112】冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法では溶解させることが困難な有機溶媒中にもポリマーを溶解させることができる。なお、通常の溶解方法でポリマーを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にポリマーを攪拌しながら徐々に添加する。ポリマーの量は、この混合物中に10乃至40重量%含まれるように調整することが好ましい。ポリマーの量は、10乃至30重量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0113】次に、混合物を-100乃至-10℃（好ましくは-80乃至-10℃、さらに好ましくは-50乃至-20℃、最も好ましくは-50乃至-30℃）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（-75℃）や冷却したジエチレングリコール溶液（-30乃至-20℃）中で実施できる。このように冷却すると、ポリマーと有機溶媒の混合物は固化する。冷却速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、10000℃/秒が理論的な上限であり、1000℃/秒が技術的な上限であり、そして100℃/秒が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

【0114】さらに、これを0乃至200℃（好ましく

は0乃至150℃、さらに好ましくは0乃至120℃、最も好ましくは0乃至50℃）に加温すると、有機溶媒中にポリマーが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。加温速度は、4℃/分以上であることが好ましく、8℃/分以上であることがさらに好ましく、12℃/分以上であることが最も好ましい。加温速度は、速いほど好ましいが、10000℃/秒が理論的な上限であり、1000℃/秒が技術的な上限であり、そして100℃/秒が実用的な上限である。なお、加温速度は、加温を開始する時の温度と最終的な加温温度との差を加温を開始してから最終的な加温温度に達するまでの時間で割った値である。以上のようにして、均一な溶液が得られる。なお、溶解が不充分である場合は冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。

【0115】冷却溶解法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作において、冷却時に加圧し、加温時の減圧すると、溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。なお、セルロースアセテート（酢化度：60.9%、粘度平均重合度：299）を冷却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した20重量%の溶液は、示差走査熱量測定（DSC）によると、33℃近傍にソル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、この溶液は疑似相転移温度以上、好ましくはゲル相転移温度プラス10℃程度の温度で保存する必要がある。ただし、この疑似相転移温度は、セルロースアセテートの平均酢化度、粘度平均重合度、溶液濃度や使用する有機溶媒により異なる。

【0116】調製したポリマー溶液（ドープ）から、ソルベントキャスト法によりポリマーフィルムを製造する。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が18乃至35%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。ドープは、表面温度が10℃以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。流延した2秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラム

またはバンドから剥ぎ取り、さらに100から160℃まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラムまたはバンドの表面温度においてドーブがゲル化することが必要である。本発明に従い調製した溶液（ドーブ）は、この条件を満足する。

【0117】ポリマーフィルムには、機械的物性を改良するため、または乾燥速度を向上するために、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルホスフェート（TPP）およびトリクレジルホスフェート（TCP）が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート（DMP）、ジエチルフタレート（DEP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジオクチルフタレート（DOP）、ジフェニルフタレート（DPP）およびジエチルヘキシルフタレート（DEHP）が含まれる。クエン酸エステルの例には、オーアセチルクエン酸トリエチル（OACTE）およびオーアセチルクエン酸トリブチル（OACTB）が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤（DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP）が好ましく用いられる。DEPおよびDPPが特に好ましい。可塑剤の添加量は、セルロースエステルの量の0.1乃至25重量%であることが好ましく、1乃至20重量%であることがさらに好ましく、3乃至15重量%であることが最も好ましい。

【0118】ポリマーフィルムには、劣化防止剤（例、酸化防止剤、過酸化分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン）や紫外線防止剤を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、調製する溶液（ドーブ）の0.01乃至1重量%であることが好ましく、0.01乃至0.2重量%であることがさらに好ましい。添加量が0.01重量%未満であると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が1重量%を越えると、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト（滲み出し）が認められる場合がある。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）を挙げることができる。紫外線防止剤については、特開平7-11056号公報に記載がある。

【0119】ポリマーフィルムは、さらに延伸処理によ

りレターデーション値を調整することが好ましい。製造したポリマーフィルムのレターデーション値が不足する場合は、延伸処理によりポリマーの複屈折率を上昇させることができる。なお、延伸処理は、ポリマーフィルム波長分散（広帯域性）への影響が少ないとの利点もある。また、延伸処理によりポリマーフィルムの屈折率（面内の遅相軸方向の屈折率 $n_x$ 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率 $n_y$ および厚み方向の屈折率 $n_z$ ）を調整することもできる。

【0120】〔円偏光板〕 $\lambda/4$ 板と直線偏光膜とを、 $\lambda/4$ 板の面内の遅相軸と直線偏光膜の偏光軸との角度が実質的に45°になるように積層すると円偏光板が得られる。実質的に45°とは、40乃至50°であることを意味する。 $\lambda/4$ 板の面内の遅相軸と直線偏光膜の偏光軸との角度は、41乃至49°であることが好ましく、42乃至48°であることがより好ましく、43乃至47°であることがさらに好ましく、44乃至46°であることが最も好ましい。直線偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエチン系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。直線偏光膜の偏光軸は、フィルムの延伸方向に垂直な方向に相当する。直線偏光膜の $\lambda/4$ 板とは反対側の面には、透明保護膜を設けることが好ましい。

【0121】

【実施例】〔実施例1〕（位相差板の作製）室温において、平均酢化度55.0%のセルロースアセテート120重量部、トリフェニルホスフェート9.36重量部、ビフェニルジフェニルホスフェート4.68重量部、赤外線吸収剤（501）0.30重量部、メチレンクロリド543.14重量部、メタノール99.35重量部および $n$ -ブタノール19.87重量部を混合して、溶液（ドーブ）を調製した。赤外線吸収剤（501）の最大吸収波長（ジクロロメタン溶液で測定）は、1100nmであった。

【0122】得られたドーブを、ガラス板上に流延し、室温で1分間乾燥後、45℃で5分間乾燥した。乾燥後の溶媒残留量は30重量%であった。セルロースアセテートフィルムをガラス板から隔離し、130℃で流延方向と平行に一軸延伸した。延伸後、そのままの状態にて20℃にて20分間乾燥した。得られたセルロースアセテートフィルムの乾燥膜厚は、98 $\mu$ mであった。得られたセルロースアセテートフィルム（位相差板）について、エリブソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、波長450nm、550nmおよび590nmにおけるレターデーション値（Re）を測定した。結果を第1表に示す。

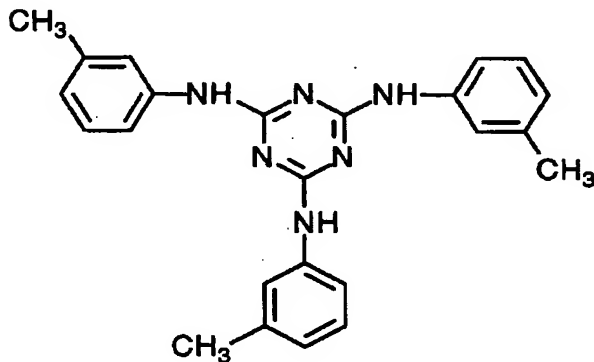
【0123】〔実施例2〕（位相差板の作製）室温において、平均酢化度60.2%のセルロースアセテート120重量部、トリフェニルホスフェート9.36重量

部、ビフェニルジフェニルホスフェート 4.68 重量部、赤外線吸収剤 (501) 0.30 重量部、下記の紫外線吸収剤 1.50 重量部、メチレンクロリド 543.14 重量部、メタノール 99.35 重量部および n-ブタノール 19.87 重量部を混合して、溶液 (ドープ) を調製した。

【0124】

【化 56】

#### 紫外線吸収剤



【0125】得られたドープを、ガラス板上に流延し、室温で 1 分間乾燥後、45℃で 5 分間乾燥した。セルロースアセテートフィルムをガラス板から隔離し、130℃で流延方向と平行に一軸延伸した。延伸後、そのままの状態にて 120℃にて 20 分間乾燥した。得られたセルロースアセテートフィルムの乾燥膜厚は、100 μm であった。得られたセルロースアセテートフィルム (位相差板) について、エリプソメーター (M-150、日本分光 (株) 製) を用いて、波長 450 nm、550 nm および 590 nm におけるレターデーション値 (Re) を測定した。結果を第 1 表に示す。

【0126】【実施例 3】 (位相差板の作製) 室温において、平均酢化度 59.0% のセルロースアセテート 120 重量部、トリフェニルホスフェート 9.36 重量部、ビフェニルジフェニルホスフェート 4.68 重量部、赤外線吸収剤 (501) 0.10 重量部、上記の紫

外線吸収剤 1.00 重量部、メチレンクロリド 543.14 重量部、メタノール 99.35 重量部および n-ブタノール 19.87 重量部を混合して、溶液 (ドープ) を調製した。

【0127】得られたドープを、ガラス板上に流延し、室温で 1 分間乾燥後、45℃で 5 分間乾燥した。セルロースアセテートフィルムをガラス板から隔離し、130℃で流延方向と平行に一軸延伸した。延伸後、そのままの状態にて 120℃にて 20 分間乾燥した。得られたセルロースアセテートフィルムの乾燥膜厚は、98 μm であった。得られたセルロースアセテートフィルム (位相差板) について、エリプソメーター (M-150、日本分光 (株) 製) を用いて、波長 450 nm、550 nm および 590 nm におけるレターデーション値 (Re) を測定した。結果を第 1 表に示す。

【0128】【比較例 1】 (位相差板の作製) 重量平均分子量 10 万のポリカーボネートを塩化メチレンに溶解して、17 重量% 溶液を得た。この溶液をガラス板上に、乾燥膜厚が 80 μm となるように流延し、室温で 30 分乾燥後、70℃で 30 分乾燥した。ポリカーボネートフィルムをガラス板から剥離し、158℃で 4% 延伸し、ポリカーボネートの延伸複屈折フィルムを得た。得られたポリカーボネートフィルム (位相差板) について、エリプソメーター (M-150、日本分光 (株) 製) を用いて、波長 450 nm、550 nm および 590 nm におけるレターデーション値 (Re) を測定した。結果を第 1 表に示す。

【0129】【比較例 2】

(位相差板の作製) 赤外線吸収剤を添加しなかった以外は、実施例 1 と同様にしてセルロースアセテートフィルムを作製した。得られたセルロースアセテートフィルム (位相差板) について、エリプソメーター (M-150、日本分光 (株) 製) を用いて、波長 450 nm、550 nm および 590 nm におけるレターデーション値 (Re) を測定した。結果を第 1 表に示す。

【0130】

【表 1】

第 1 表

位相差板	素材	赤外線 吸収剤	紫外線 吸収剤	レターデーション値 (nm)		
				450 nm	550 nm	590 nm
実施例 1	CA	あり	なし	123.0	137.1	140.5
実施例 2	CA	あり	あり	121.1	137.3	148.4
実施例 3	CA	あり	あり	119.6	137.7	141.2
比較例 1	PC	なし	なし	147.8	137.5	134.9
比較例 2	CA	なし	なし	127.4	137.5	139.9

(註)

CA : セルロースアセテート

PC: ポリカーボネート

## 【0131】〔実施例4〕

（円偏光板の作製）透明保護膜、直線偏光膜および実施例1で作製した位相差板を、この順に積層して円偏光板を得た。位相差板の遅相軸と直線偏光膜の偏光軸との角度は、 $45^\circ$ に調整した。得られた円偏光板の光学的性質を調べたところ、広い波長領域（450～590 nm）において、ほぼ完全な円偏光が達成されていた。

## 【0132】〔実施例5〕

（位相差板の作製）乾燥膜厚が200  $\mu\text{m}$ となるように、ドーブの塗布量を変更した以外は、実施例1と同様

にしてセルロースアセテートフィルムを作製した。得られたセルロースアセテートフィルム（位相差板）について、エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、波長450 nm、550 nmおよび590 nmにおけるレターデーション値（Re）を測定したところ、それぞれ、246.3 nm、276.2 nmおよび280.6 nmであった。従って、このセルロースアセテートフィルムは、広い波長領域で $\lambda/2$ を達成していた。